

Resumen

El objetivo de este Proyecto Final Carrera es el estudio de la cristalización isotérmica y no isotérmica del Nylon 5,6 desde el estado fundido y el análisis de las transiciones estructurales que experimenta el polímero en el proceso de calentamiento y enfriamiento, a nivel supramolecular y a nivel de celdilla unitaria.

Mediante difracción de rayos X de alto ángulo (WAXD) con radiación sincrotrón se han estudiado los cambios estructurales que se producen a nivel de celdilla unitaria en el calentamiento y enfriamiento y la cristalinidad del polímero en la cristalización no isotérmica en caliente. Mediante difracción de rayos X de bajo ángulo (SAXS) y utilizando radiación sincrotrón se han estudiado los cambios morfológicos a nivel de lamela que ocurren en la cristalización no isotérmica en caliente.

Se ha estudiado la cinética de cristalización (crecimiento esferulítico) isotérmica y no isotérmica y los cambios morfológicos (textura y birrefringencia) mediante microscopía óptica de luz polarizada con control de temperatura.

Mediante Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC, se ha caracterizado térmicamente el polímero, se ha estudiado la cinética de cristalización primaria en condiciones isotérmicas y se ha analizado el proceso de fusión de las muestras cristalizadas.

A nivel de celdilla unitaria, los resultados obtenidos indican que el Nylon 5,6 procedente de síntesis tiene una estructura cristalina con dos direcciones de puentes de hidrógeno que experimenta la transición de Brill en el calentamiento hacia una estructura definida por un empaquetamiento pseudo hexagonal y una estructura peculiar de índole monoclinica. Muy posiblemente la transición corresponde a un mayor movimiento de los segmentos polimetilénicos, manteniéndose en la estructura los puentes de hidrógeno ya formados. A temperaturas muy cercanas a la de fusión, las reflexiones son muy definidas por lo que disminuye el desorden molecular e incluso pueden aumentar las dimensiones de los dominios cristalinos. En la cristalización desde el fundido se forma la estructura ordenada que se había observado al final del proceso de calentamiento. Paralelamente, se forma la estructura propia de la muestra de síntesis aumentando gradualmente su proporción durante el enfriamiento y no se observa una reversión de la transición de Brill a diferencia de los nylons convencionales. A nivel supramolecular, el Nylon 5,6 cristaliza formando esferulitas que presentan cambios morfológicos dependiendo de la temperatura a la que cristalizan y cambios en su birrefringencia que indican un comportamiento distinto al de los nylons convencionales. Durante la cristalización disminuye el espesor lamelar y se ha interpretado como consecuencia de un proceso de inserción lamelar.





Sumario

RESUMEN	1
SUMARIO	3
1. INTRODUCCIÓN	6
1.1. Origen y motivación del proyecto	6
1.2. Objetivos del proyecto	6
1.3. Abasto del proyecto	6
2. LOS NYLONS	7
2.1. Definición	7
2.2. Estructura de los nylons	8
2.2.1. Estructuras laminares α y β	9
2.2.2. Estructura laminar y	11
2.2.3. Formas cristalinas a temperatura ambiente	12
2.2.4. Transición de Brill	14
2.2.5. Estructura de dos direcciones de puente de hidrógeno para nylons derivados de diaminas o diácidos impares	16
2.3. Síntesis del nylon 5,6	17
3. ESTRUCTURA SUPRAMOLECULAR DE LOS POLÍMEROS	18
3.1. Estado amorfo, cristalino y semicristalino	18
3.2. Morfologías cristalinas	18
3.2.1. Lamelas cristalinas	19
3.2.2. Esferulitas	20
3.3. Cristalización	21
3.3.1. Proceso de cristalización de esferulitas	21
3.3.2. Cinética de Cristalización	24
4. CARACTERÍSTICAS DE LOS POLÍMEROS SEMICRISTALINOS	25
4.1. Transiciones de fase	25
4.1.1. Transiciones termodinámicas de primer y segundo orden	25
4.1.2. Temperatura de transición vítrea, T_g	27
4.1.3. Temperatura de fusión, T_m	28
4.2. Propiedades ópticas de las esferulitas	29
5. TÉCNICAS UTILIZADAS	31
5.1. Difracción de rayos X convencional	31



5.1.1.	Definición y funcionamiento	31
5.1.2.	Diagramas de difracción de rayos X.....	32
5.2.	La radiación sincrotrón	35
5.2.1.	Funcionamiento de un sincrotrón	35
5.2.2.	Historia y evolución del sincrotrón	36
5.2.3.	Ventajas de la luz sincrotrón.....	38
5.2.4.	Dispersión a ángulos bajos: SAXS	39
5.3.	Birrefringencia: luz polarizada	41
5.4.	Calorimetría diferencial de barrido de potencia compensada (DSC).....	42
6.	ESTUDIO NO ISOTÉRMICO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X _____	44
6.1.	Instrumentación y metodología	44
6.2.	Estudio WAXD del calentamiento de una muestra procedente de síntesis	45
6.3.	Estudio de la cristalización en caliente (enfriamiento desde el fundido).....	48
6.3.1.	Estudio WAXD: Wide angle X-ray Diffraction.....	49
6.3.2.	SAXS: Small Angle X-Ray Scattering	56
6.3.3.	Correlación SAXS-WAXD.....	61
7.	ESTUDIO DEL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA _____	63
7.1.	Instrumentación y metodología general	63
7.2.	Estudio Isotérmico	63
7.2.1.	Metodología y obtención de micrografías	63
7.2.2.	Nucleación	65
7.2.3.	Velocidad de crecimiento.....	65
7.2.4.	Birrefringencia de las esferulitas.....	67
7.3.	Estudio no isotérmico	69
7.3.1.	Metodología	69
7.3.2.	Estudio de la birrefringencia	69
7.3.3.	Estudio de la cinética de cristalización no isotérmica	72
8.	ANÁLISIS CON CALORIMETRÍA DSC _____	77
8.1.	Instrumentación	77
8.2.	Caracterización térmica	77
8.3.	Estudio de la cristalización isotérmica del nylon 5,6	80
8.3.1.	Metodología	80
8.3.2.	Estudio de la cinética de cristalización	80
8.3.3.	Estudio de la temperatura de fusión	84
8.4.	Calorimetría de la cristalización no isotérmica	86



9. IMPACTO AMBIENTAL	88
9.1. Impacto ambiental del nylon 5,6	88
9.1.1. Impacto ambiental en la obtención del nylon 5,6	88
9.2. Impactos asociados	88
9.2.1. Servicios generales	88
9.2.2. Aparatos y materiales de laboratorio	89
9.2.3. Material de oficina	89
10. EVALUACIÓN ECONÓMICA	90
10.1. Costes de personal	90
10.2. Costes de material	90
10.2.1. Costes de productos químicos	90
10.2.2. Costes de los equipos	91
10.3. Coste total del Proyecto Final de Carrera	92
CONCLUSIONES	93
AGRADECIMIENTOS	95
BIBLIOGRAFIA	96
Referencias bibliográficas	96
Bibliografía complementaria	98



1. Introducción

1.1. Origen y motivación del proyecto

Los polímeros son materiales que se caracterizan por tener una estructura de cadena macromolecular que confiere propiedades como la elasticidad, la resistencia mecánica, la tenacidad y la flexibilidad que hacen que sean materiales de gran importancia en diversos campos de la tecnología. Las poliamidas son polímeros que tienen grupos amida en las cadenas capaces de formar puentes de hidrógeno que provocan fuertes interacciones condicionando la estructura del polímero. Dentro de las poliamidas sintéticas se encuentran los nylons.

Los escasos estudios realizados con nylons derivados de diaminas o diácidos impares han indicado la formación de nuevas estructuras cristalinas que se hallan condicionadas por el establecimiento de todas las interacciones por puente de hidrógeno posibles.

La principal motivación personal del actual proyecto es la posibilidad de participar en la investigación de la estructura de los polímeros que condicionará las propiedades mecánicas, térmicas y ópticas del material y el aprendizaje de distintas técnicas: difracción de rayos X, calorimetría y microscopía óptica.

1.2. Objetivos del proyecto

Estudiar la cristalización isotérmica y no isotérmica del nylon 5,6 tanto a nivel de celdilla unitaria como a nivel morfológico que comprende las entidades supramoleculares formadas. Estudiar las transiciones estructurales que ocurren durante el calentamiento desde el estado sólido o el enfriamiento desde el polímero fundido. Estudiar la fusión del polímero semicristalino y su relación con la anterior cristalización.

1.3. Abasto del proyecto

El proyecto abarca el estudio estructural del polímero, su morfología cristalina y sus propiedades térmicas. Se hace hincapié en las transiciones estructurales que pueden producirse por efecto de la temperatura y los cambios morfológicos asociados. La realización del proyecto supone un avance en el conocimiento de la cristalización y estructura de las poliamidas impar-par.



2. Los Nylons

2.1. Definición

Las poliamidas son polímeros que contienen grupos amida en su cadena. Este grupo es capaz de formar puentes de hidrógeno que provocan fuertes interacciones que condicionan principalmente la estructura del polímero. En la Figura 2.1 se muestra la clasificación de las poliamidas, según su origen y constitución química:

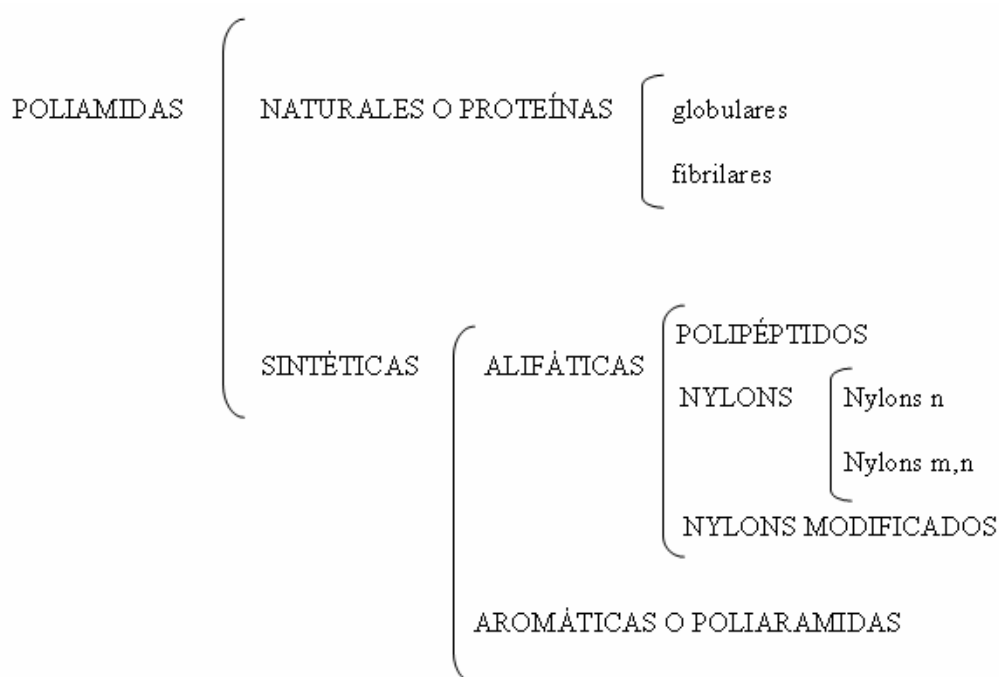


Figura 2.1 Clasificación de las poliamidas [1]

Las proteínas son poliamidas naturales de variada y compleja estructura formadas por una determinada sucesión de diferentes residuos llamados aminoácidos que se unen entre ellos por formación de enlaces peptídicos. Dentro del grupo de las poliamidas sintéticas, se encuentran los polipéptidos, los nylons convencionales y los nylons modificados.

Los polipéptidos están formados por la repetición de secuencias cortas de α -aminoácidos, pudiéndose considerar, pues, como un modelo simplificado de las proteínas.

Los nylons se pueden obtener a partir de la condensación de ω -aminoácidos – nylons n – (donde n es el número de carbonos del ω -aminoácido), o bien por polimerización de



diácidos y diaminas – nylons m,n (donde m es el número de carbonos de la diamina y n el del diácido). Las unidades estructurales repetitivas (UCR) para ambos tipos de nylons son las siguientes:

Nylons n : $- [\text{NH} - (\text{CH}_2)_{n-1} - \text{CO}]_x -$

Nylons m,n : $- [\text{NH} - (\text{CH}_2)_m - \text{NH} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{n-2} - \text{CO}]_x -$

También se puede considerar la posibilidad de que tenga lugar la polimerización entre monómeros de diferentes nylons, dando lugar a copolímeros. Los nylons modificados son poliamidas en las que ha habido alguna modificación en su composición. Este hecho les puede conferir una notable actividad piezoeléctrica o piroeléctrica y características particulares pudiendo ser especialmente útiles para su empleo como materiales biocompatibles y biodegradables.

2.2. Estructura de los nylons

El conocimiento de la estructura de un material orgánico permite determinar la disposición de sus átomos, sus enlaces e interacciones moleculares y su conformación molecular. Para los polímeros, el estudio es complejo por la coexistencia de las fases cristalina y amorfa.

La estructura de un polímero viene condicionada por los siguientes factores:

- La proporción entre la fase cristalina y amorfa (cristalinidad)
- La orientación preferida en la fase cristalina
- La forma y el tamaño de la fase cristalina
- La estructura detallada de la fase amorfa
- La disposición relativa y la conexión entre ambas fases

En los polímeros, la conformación de la cadena molecular (ángulos de torsión) y el empaquetamiento de las cadenas definen la estructura de la fase cristalina. En las poliamidas, los grupos NH de una cadena forman puentes de hidrógeno intermoleculares con los grupos CO de otra cadena vecina. La formación de estos enlaces por puentes de hidrógeno es el factor determinante para explicar la estructura cristalina tanto a nivel de empaquetamiento como de conformación molecular.



La mayor parte de las poliamidas son parcialmente cristalinas, con zonas de elevado orden molecular (parte cristalina) rodeadas de zonas poco ordenadas (parte amorfa). Los nylons presentan un grado de cristalinidad cercano al 40 %.

Los nylons pueden tener estructuras distintas dependiendo del número de metilenos que hay en la cadena y la paridad de los valores de m y n . Hay estructuras laminares caracterizadas por cadenas totalmente extendidas, α y β , y estructuras de cadenas parcialmente extendidas, γ . En la Figura 2.2 se definen las cadenas de un nylon n y un nylon m,n en función de sus ángulos conformacionales:

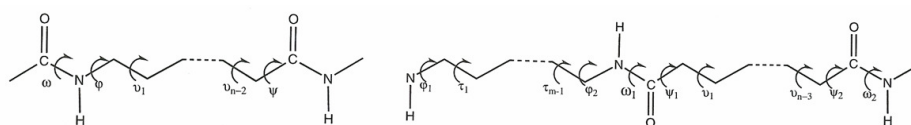


Figura 2.2 Estructura molecular de nylons n (izquierda) y nylons m,n (derecha)

2.2.1. Estructuras laminares α y β

Generalmente, las cadenas de los nylons adoptan una conformación totalmente extendida con unos ángulos de torsión de 180° (*trans*) y, consecuentemente, los carbonos metilénicos y los grupos amida se encuentran en el mismo plano a lo largo de la cadena. Las cadenas se unen lateralmente mediante la formación de puentes de hidrógeno, formando una lámina. Dependiendo del tipo de nylon, hay una distinta disposición óptima de las moléculas en la lámina para satisfacer la formación de los puentes de hidrógeno:

A) Nylons n :

La formación de enlaces por puente de hidrógeno depende de la paridad y de la direccionalidad de las cadenas, distinguiéndose las disposiciones paralelas y antiparalelas, como se puede ver en la Figura 2.3:

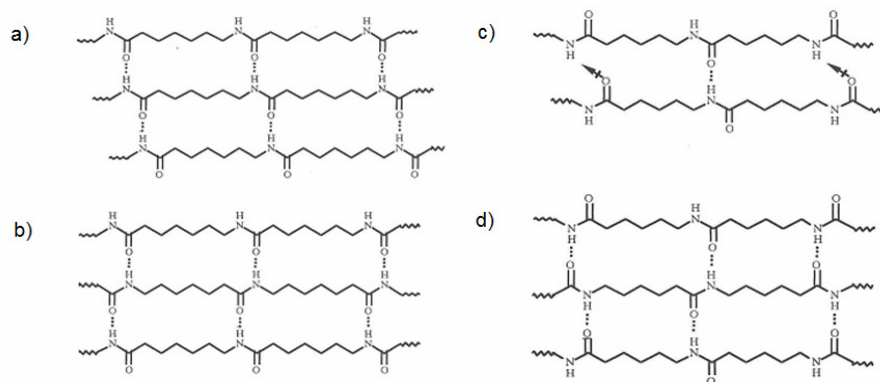


Figura 2.3 Formación de los puentes de hidrógeno en un nylon n con conformación extendida [1]



Como se puede observar en la Figura 2.3, los nylons con n impar pueden formar todos los puentes de hidrógeno tanto si las cadenas son paralelas (a) como antiparalelas (b). Si las cadenas son paralelas, se tienen que desplazar un enlace en la dirección de la cadena para que se pueda formar correctamente los puentes de hidrógeno. En los nylon con n par (c, d), sólo pueden formarse todos los puentes de hidrógeno cuando las cadenas son antiparalelas (d).

B) Nylons m, n :

En principio la molécula de un nylon m, n presenta elementos de simetría en los centros de las unidades de diamina y diácido por lo que en este caso no puede hablarse de una disposición paralela o antiparalela de las cadenas moleculares. Las posibles combinaciones de paridad que pueden darse en esta familia son: par-par, par-impar, impar-par e impar-impar. Para una conformación completamente extendida, se pueden formar todos los puentes de hidrógeno con la combinación par-par, (p.e. nylons 6,6 y 6,12) o impar-impar si el número de metilenos de la diamina y del diácido es igual (p.e. nylon 5,7) como se puede ver en la Figura 2.4:

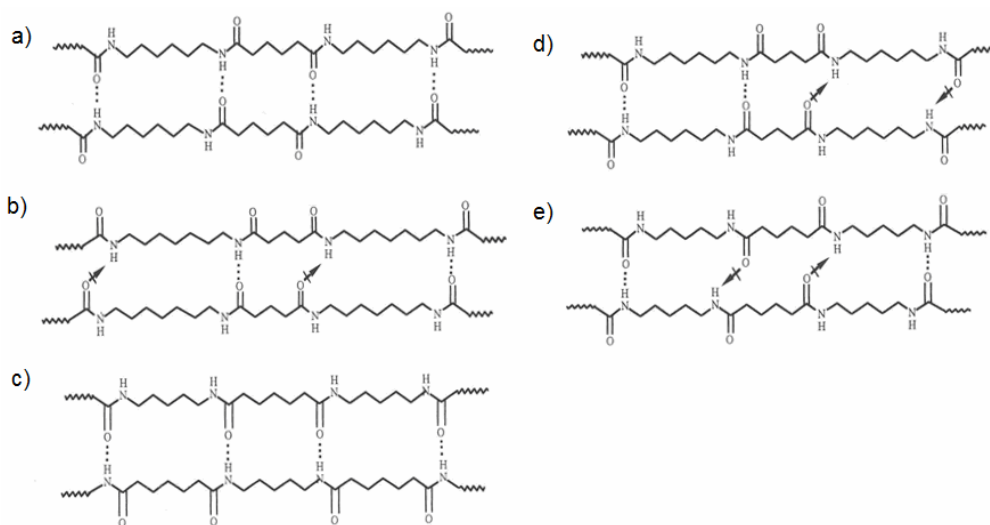


Figura 2.4 Formación de puentes de hidrógeno en los nylon m, n con una conformación extendida [1]:

(a) $m = \text{par}$ y $n = \text{impar}$, (b) $m = \text{impar}$ y $n = \text{impar}$ para $n \neq m-2$, (c) $m = \text{impar}$ y $n = \text{impar}$ para $n = m-2$, (d) $m = \text{par}$ y $n = \text{impar}$, (e) $m = \text{impar}$ y $n = \text{par}$

Dentro de una lámina, la cadena se desplaza un átomo en la dirección de la cadena respecto su consecutiva para formar todos los puentes de hidrógeno de manera efectiva.

También hay un desplazamiento entre láminas vecinas para minimizar las interacciones repulsivas entre los dipolos de los grupos amida y optimizar las interacciones de Van der Waals que tienen lugar entre los grupos metilenos. Cuando el desplazamiento de las láminas según la dirección de la cadena molecular es progresivo se obtiene la estructura α ,



mientras que si es recuperativo se obtiene la estructura β , como se observa en la Figura 2.5:

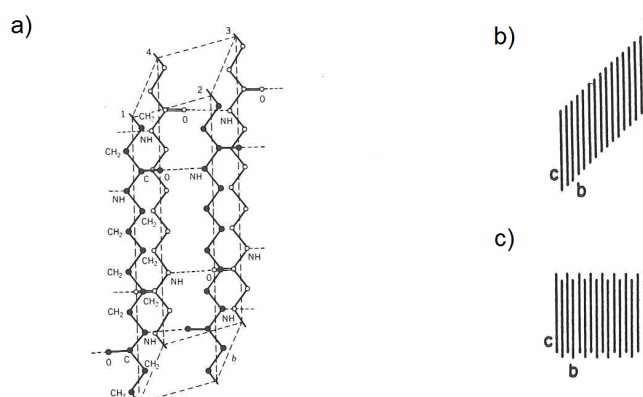


Figura 2.5 a) Celdilla unitaria correspondiente a la forma α del nylon 66 [2]. Las cadena moleculares presentan una conformación totalmente extendida y la celdilla es triclinica. Los puentes de hidrógeno se forman en una única dirección formando láminas que se apilan. b) Estructura α . c) Estructura β

En difracción de rayos X, las estructuras α y β generan reflexiones intensas a espaciados asociados a las distancias entre las cadenas moleculares. Dichos espaciados son próximos a 4,4 y 3,8 Å (anillos en muestras de polvo o arcos ecuatoriales en fibras).

2.2.2. Estructura laminar y

Se ha demostrado que en los nylons se forma el máximo número posible de puentes de hidrógeno, por lo que el segmento metilénico adoptará aquella conformación en la que estas interacciones se establezcan con una geometría óptima. En los nylons cuya paridad no permite formar todos los puentes de hidrógeno con una conformación molecular totalmente extendida, se ha postulado una estructura alternativa denominada estructura γ [3]. Ésta se caracteriza por unos ángulos de torsión de los enlaces CH_2-CO y CH_2-NH cercanos a un valor de $\pm 120^\circ$. Esta conformación provoca un giro de 60° del grupo amida respecto al eje de la cadena polimérica y provoca un acortamiento aproximado de la repetitividad de cadena de aproximadamente 0,35 Å por grupo amida. De esta forma, los puentes de hidrógeno se establecen en una única dirección que se desvía del plano definido por el resto de carbonos metilénicos.

Así, el empaquetamiento molecular es pseudo hexagonal porque la distancia entre cadenas unidas por puente de hidrógeno tiende a igualarse a la distancia entre moléculas unidas por fuerzas de Van der Waals. Se puede ver un ejemplo en la Figura 2.6.



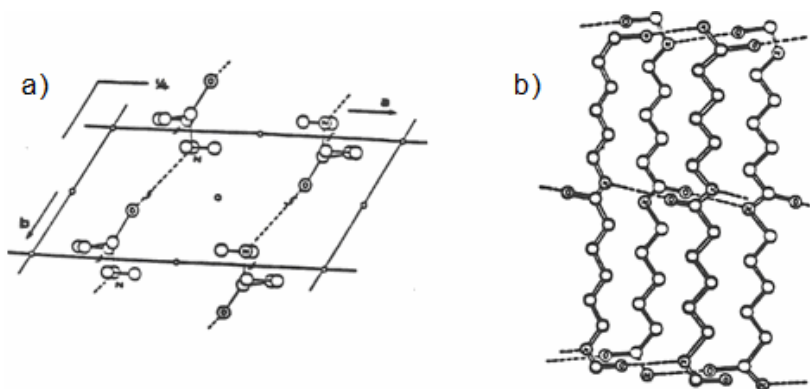


Figura 2.6 Estructura γ para el nylon 6 [4]. Los puentes de hidrógeno se forman en una dirección entre láminas adyacentes, es decir según el eje cristalográfico b (a). Los ángulos de torsión adyacentes a los enlaces amida se desvían de la conformación extendida (b)

También parece estabilizarse la forma γ en nylons con un elevado número de grupos metileno en su unidad repetitiva. Por ejemplo, el nylon 6 puede presentarse en la forma α y γ , mientras que el nylon 18 sólo puede formar una estructura γ .

En difracción de rayos X, la estructura γ genera una reflexión intensa a un único espaciado, en el rango de 4,21 y 4,15 Å, asociado al empaquetamiento pseudo hexagonal de las cadenas moleculares.

2.2.3. Formas cristalinas a temperatura ambiente

En términos energéticos, la conformación de la forma γ que se obtiene a partir del giro alrededor de los enlaces $\text{CH}_2 - \text{CO}$ y $\text{CH}_2 - \text{NH}$, parece ser contradictoria desde el punto de vista de las barreras rotacionales.

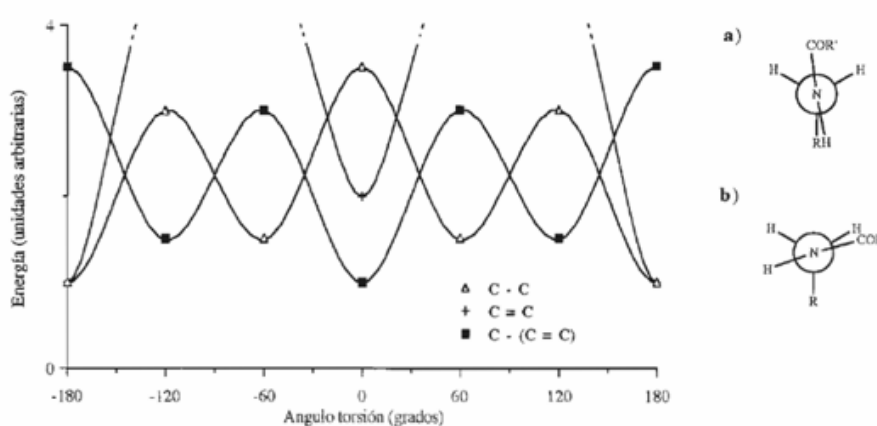


Figura 2.7 Energía potencial frente al ángulo de torsión de un enlace simple, Δ (izquierda) [1]. Proyecciones de Newman del enlace $\text{RCH}_2\text{-NHCOOR'}$ [1] (derecha) para la estructura de los nylons α (a) y γ (b).



La Figura 2.7 (izquierda) tiene tres máximos a -120° , 0° y 120° que se corresponden a las conformaciones *eclipsadas*, dos mínimos relativos a -60° y 60° correspondientes a las conformaciones *gauche* y un mínimo absoluto a $\pm 180^\circ$ correspondiente a la conformación *trans*. Estas diferencias energéticas son debidas a la repulsión electrónica entre los pares de electrones del enlace C-H y al impedimento estérico. Los estados de transición (máximos) marcan la transición de un estado alternado a otro y es la barrera que hay que superar para que la molécula pase de una posición alternada a la siguiente. El ángulo de torsión es de 180° para la estructura α , correspondiente al mínimo absoluto, y es de $\pm 120^\circ$ para la estructura γ , correspondiente a un máximo. Así, parece difícil de justificar que las conformaciones α y γ estén presentes en un mismo nylon al mismo tiempo.

En la Figura 2.7 (derecha), las proyecciones de *Newman* para el segmento $\text{RCH}_2\text{-NHCOR'}$ para las formas α (a) y γ (b) muestran que la forma α parece favorecida energéticamente porque los grupos más voluminosos están en una disposición *anti*.

Las formas α y γ son modelos estructurales que intentan explicar unos resultados experimentales. En algunos nylons la forma α se puede transformar a la γ por métodos químicos, diferentes velocidades de extrusión o por efecto de la temperatura. Estas diferentes estructuras cristalinas se explican como el resultado del balance entre fuerzas de van der Waals, la formación de puentes de hidrógeno, las interacciones dipolo-dipolo, la torsión alrededor de los enlaces y otras fuerzas que determinan la estructura del polímero (tensión a lo largo de la cadena e interacción con la fase amorfa).

La fase γ (pseudohexagonal) es confusa porque a elevadas presiones y dependiendo de su forma de obtención, se puede transformar o no en la forma α (nylons 6 [6] y 12 [5]). En estos casos, la estructura reversible se suele denominar γ' para diferenciarla de la no reversible (γ). En la Figura 2.8 se muestran distintas transformaciones observadas en el nylon 12:

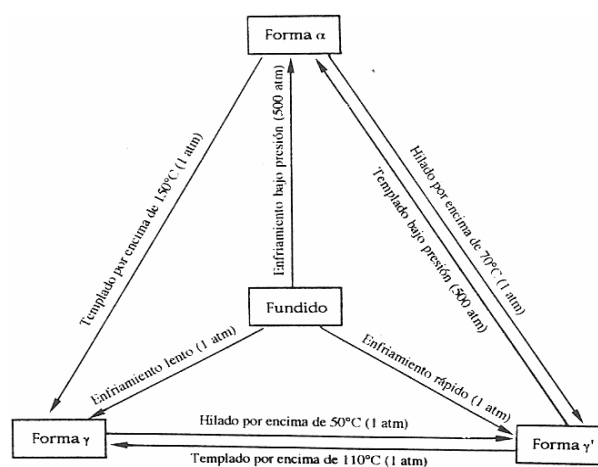


Figura 2.8 Transformaciones estructurales del nylon 12 [5]



En la Tabla 2.1 se pueden observar las estructuras halladas para los nylons convencionales

nylons n	tipo estructura		
	α	β	γ
3			
4			
5			
6			
7			
8			
10			
11			
12			
18			

nylons m,n	tipo estructura		
	α	β	γ
4,9			
5,7			
6,6			
6,1			
7,6			
7,7			
7,8			
7,9			
7,1			
8,9			
9,9			
10,9			

Tabla 2.1 Estructuras determinadas en nylons convencionales [7]

2.2.4. Transición de Brill

En 1942, Brill [8] observó que los espaciados más intensos del nylon 6,6 (d_{010} y $d_{010/110}$) que se observaban a temperatura ambiente convergían hacia un único espaciado al calentar la muestra por encima de 160° C, tal i como muestra la Figura 2.9:

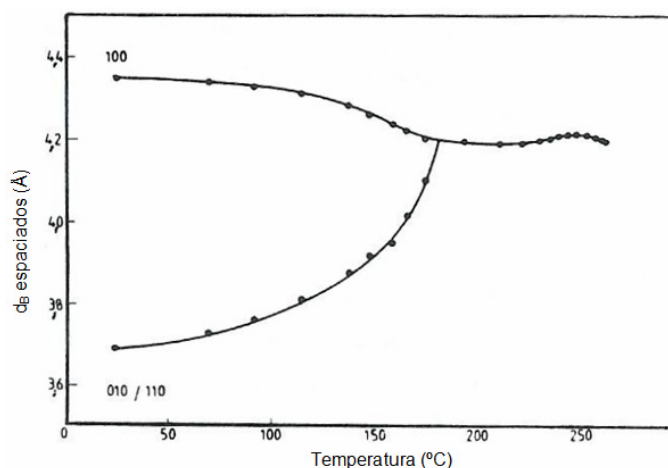


Figura 2.9 Variación de los espaciados d_{100} y $d_{010/110}$ del nylon 6,6 al aumentar la temperatura [9]

En general, cuando una fibra o un monocristal de un nylon en su forma α o β se somete a un aumento controlado de temperatura, se observa una modificación estructural hacia una estructura pseudo hexagonal. Ésta se alcanza a una temperatura que se denomina Temperatura de Brill (T_B). Ésta temperatura se detecta fácilmente en los diagramas de



difracción de rayos X o electrones, ya que los espaciados característicos de 3,8 y 4,4 Å convergen hacia un único espaciado a 4,15-4,25 Å indicativo del empaquetamiento pseudohexagonal que podría suponerse relacionado con la forma γ . Actualmente la naturaleza exacta de este fenómeno aún está por resolver.

Esta transición es reversible y actualmente se barajan distintas hipótesis para su explicación:

A) Transición termodinámica de primer orden.

Se han estudiado por calorimetría muestras del nylon 6,6 cristalizadas a partir de disoluciones diluidas, observándose un pico endotérmico ancho hacia 199°C ($\pm 4^\circ\text{C}$) con una entalpía de 4,6 cal/g (± 6 cal/g), que puede asociarse a un cambio estructural. Este pico endotérmico no se observa en muestras cristalizadas desde el fundido.

B) Anisotropía de la expansión térmica.

La variación que se detecta en los espaciados del nylon 6,6 depende de la historia térmica, por ejemplo del tipo de barrido. En general, los espaciados son distintos y se observa una histéresis al ser la T_B unos 20°C superior en el proceso de calentamiento respecto al del enfriamiento. Los distintos espaciados observados indican que la expansión térmica no parece un razonamiento válido porque deberían coincidir para una temperatura determinada.

C) Formación de una estructura con puentes de hidrógeno en varias direcciones debido a la rotación de los enlaces a alta temperatura.

Esta hipótesis no parece válida debido a la estabilidad del enlace por puente de hidrógeno. La variación del espaciado entre planos unidos por puentes de hidrógeno ($d_{100} = a \cdot \sin \beta$) es casi independiente de la temperatura, hasta 250°C. No obstante, el espaciado entre láminas ($d_{010} = b \cdot \sin \alpha$) sufre un dramático aumento con la temperatura hasta que ambos convergen en la temperatura de Brill. También se ha demostrado que los átomos involucrados en la formación de los puentes de hidrógeno son los que presentan menor movilidad a cualquier temperatura por debajo de 230 °C.

D) Desorden y nuevo empaquetamiento según una celda pseudohexagonal que mantiene los puentes de hidrógeno en una única dirección.

Los resultados de simulación de dinámica molecular y los datos experimentales de RMN en estado sólido a alta temperatura, en el nylon 6,6, demuestran que los metilenos presentan un movimiento libracional cuya amplitud varía con la temperatura.



Este desorden puede justificar un empaquetamiento hexagonal, sin necesidad de romper los puentes de hidrógeno previamente establecidos.

Parece claro que la cristalización a partir del fundido transcurre a través de la denominada “estructura de Brill” porque en cristalizaciones isotérmicas a diferentes temperaturas tan solo se observa un pico cuyo espaciado es cercano a 4,2 Å. El espaciado decrece ligeramente con el proceso de cristalización. Esto sugiere que los cristales se perfeccionan con el tiempo.

El fenómeno de la transición de Brill no es idéntico en las diferentes poliamidas estudiadas. Por ejemplo, el nylon 6 funde antes de que se alcance la temperatura de Brill [10].

2.2.5. Estructura de dos direcciones de puente de hidrógeno para nylons derivados de diaminas o diácidos impares

En el grupo de investigación donde se ha desarrollado el actual proyecto se habían estudiado polímeros derivados del ácido glutárico (nylons 6,5 [11] y 12,5 [12]) y nylons derivados de diaminas impares (nylons 9,2 [13] y 5,6 [14]). Los datos de difracción tanto de rayos X de fibras como de electrones de monocristales mostraron una estructura que no era pseudo hexagonal y que distaban sorprendentemente de la forma y que se postulaba teóricamente. Además, los datos sugirieron el establecimiento de estructuras α y β convencionales que como se ha indicado no son posibles en el caso de unidades impares y conformaciones extendidas. Se postuló una nueva estructura basada en una red bidimensional de puentes de hidrógeno que pueden establecerse según una geometría óptima.

Se observó también que tiende a estabilizarse la forma y al aumentar el número de metilenos a consecuencia de las interacciones del empaquetamiento de los segmentos metilénicos. De esta forma, los nylons 6,5, 5,6 y 9,2 tienen una estructura acorde con las dos direcciones de puente de hidrógeno y en cambio, el nylon 12,5, con un número de metilenos muy superior en la unidad de diamina, presenta polimorfismo. En función de las condiciones de cristalización se puede encontrar una estructura similar a la γ o bien la nueva estructura con dos direcciones de puente de hidrógeno

La nueva estructura se obtiene cuando los planos amida de la unidad impar están girados en direcciones opuestas respecto al plano constituido por los carbonos metilénicos. La conformación se caracteriza por una ligera desviación hacia un valor de $\pm 150^\circ$ para los dos ángulos de torsión ϕ_i ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CONH}$) de la unidad dicarboxílica impar. En la Figura 2.10 se muestra un ejemplo para el Nylon 5,6:



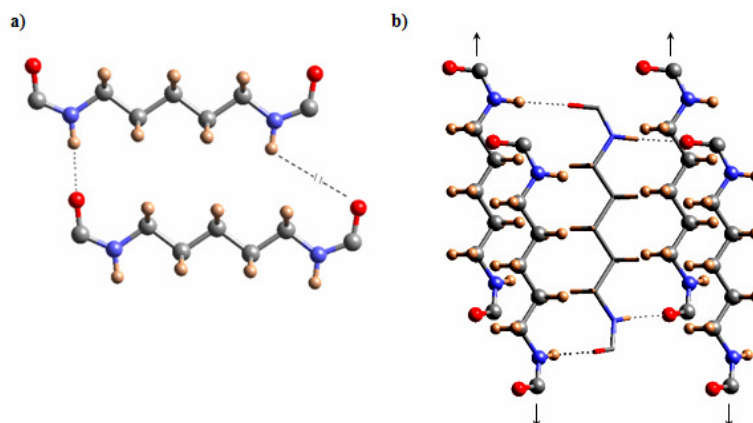


Figura 2.10 Representación esquemática de posibles empaquetamientos para el nylon 5,6. a) Estructura hipotética α (a) donde no es posible formar todos los puentes de hidrógeno. b) Estructura con dos direcciones de puente de hidrógeno, obtenida mediante una ligera desviación hacia un valor de $\pm 150^\circ$ para los dos ángulos de torsión de la unidad dicarboxílica impar. Cada molécula está unida a sus cuatro moléculas vecinas mediante puentes de hidrógeno que se establecen en dos direcciones. Las flechas indican el desplazamiento de las cadenas exteriores respecto a la central que justifica la estructura monoclinica observada

2.3. Síntesis del nylon 5,6

El nylon 5,6 se sintetiza por policondensación interfacial de dos monómeros. Uno es el 1,5-diaminopentano y el otro el dicloruro de adipilo. Se sintetiza de manera similar al nylon 6,5 [11]. Se añaden, aproximadamente, 30 mmol de dicloruro disuelto en 150 mL de tolueno a una solución de 30 mmol de diamina y 120 mmol de NaOH en 150 mL de agua.

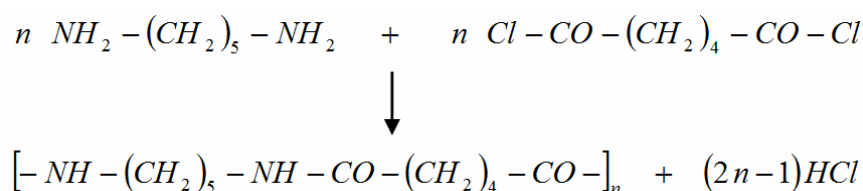


Figura 2.11 Obtención del nylon 5,6 por policondensación interfacial

Con un agitador mecánico se intenta producir una dispersión entre las dos fases, produciéndose la reacción de policondensación en las interfases formadas. Al cabo de dos horas se da por finalizado el proceso y se filtra el producto obtenido que presenta un aspecto de sólido blanquecino. Éste se lava posteriormente con agua, etanol, tolueno y éter etílico antes de ser secado en una estufa a vacío a 60°C . Este proceso sirve para eliminar los restos de ácido clorhídrico o de posible monómero no reaccionado. El rendimiento final es cercano al 60%.



3. Estructura supramolecular de los polímeros

3.1. Estado amorfo, cristalino y semicristalino

El *estado cristalino* se caracteriza por una disposición ordenada y regular de las cadenas poliméricas que componen el sólido. A nivel molecular, las cadenas de polímero adoptan una conformación determinada que generalmente corresponde a una conformación de mínima energía. Aunque en algunos polímeros son las interacciones intermoleculares las que determinan la conformación cristalina, éste suele ser el caso de las poliamidas donde el mínimo de energía depende primordialmente de las fuertes interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno que se establecen. El orden a nivel supramolecular, puede explicar las distintas morfologías cristalinas y expresa la disposición de las cadenas macromoleculares a un nivel que abarca muchas celdillas unitarias.

El *estado amorfo* se caracteriza por una disposición desordenada de las moléculas. Hay distintos modelos para describir el estado amorfo, pero el más aceptado es el ovillo estadístico, propuesto por *Flory* [15], que permite un tratamiento estadístico capaz de explicar de manera cuantitativa muchas propiedades fisicoquímicas. En este modelo, las moléculas se encuentran enzarzadas unas con otras formando ovillos similares a los observados en disolución, como se observa en la Figura 3.1:



Figura 3.1 El estado amorfo, disposición en ovillo estadístico propuesta por *Flory* [15]

En los polímeros el estado cristalino es bifásico al coexistir fases cristalinas con fases amorfas. Se habla por tanto de polímeros semicristalinos, siendo muy importante determinar la relación cuantitativa entre las dos fases, expresada mediante el grado de cristalinidad, para explicar su comportamiento y sus propiedades.

3.2. Morfologías cristalinas

Un polímero puede cristalizar cuando se cumplen distintas condiciones. Se necesita una estructura regular de la cadena molecular, una morfología lineal para facilitar el



empaquetamiento molecular y unas fuerzas de interacción intermoleculares elevadas que favorezcan el empaquetamiento o disposición regular de las cadenas poliméricas.

Deben considerarse distintos niveles de organización según las dimensiones de los dominios cristalinos: lamelas cristalinas y esferulitas.

3.2.1. Lamelas cristalinas

La lamela es un apilamiento de cadenas poliméricas que se pliegan por si mismas por razones cinéticas durante la cristalización. Desde un punto de vista termodinámico, las cadenas no deberían plegarse porque en los pliegues las moléculas deben cambiar su conformación y por tanto alejarse de la de mínima energía que caracteriza a la molécula en la celdilla unitaria.

El espesor lamelar, de unos 40-150 Å, está determinado por el plegamiento de las cadenas y aumenta con la temperatura de cristalización. El reducido espesor de las lamelas es el principal motivo de las bajas propiedades mecánicas de los polímeros. Las lamelas se consideran también semicristalinas: en el núcleo de la lamela las cadenas presentan la conformación y la disposición regular de mínima energía y corresponde a la fracción cristalina, mientras que la superficie lamelar donde tiene lugar el plegamiento molecular constituye básicamente la fracción amorfa con una energía asociada mayor. Actualmente, se acepta que en la superficie coexisten pliegues de naturaleza regular entre segmentos moleculares adyacentes y pliegues totalmente irregulares, como se puede ver en el caso c) de la Figura 3.2:

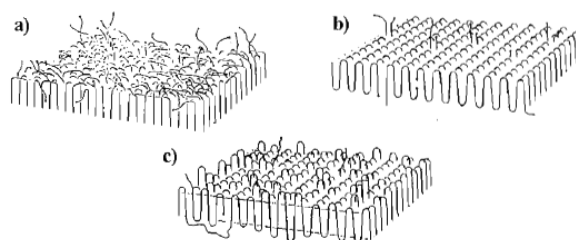


Figura 3.2 Modelos de lamela: a) plegamiento al azar de carácter amorfo postulado por Flory [16]. b) Plegamiento regular postulado por Keller [17]. c) Modelo mixto

Los polímeros dan lugar a monocristales de naturaleza lamelar, únicamente cuando cristalizan a partir de disoluciones muy diluidas en las que los ovillos estadísticos se encuentran separados y sin formar enmarañamientos que dificulten el movimiento necesario para depositarse ordenadamente y adquirir la conformación molecular única.

En el caso particular de los nylons, los estudios de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) muestran como el espesor lamelar no varía linealmente con la temperatura de



cristalización sino que lo hace de forma escalonada, produciendo incrementos de espesor que se corresponden con la formación de nuevos puentes. También se observa que el espesor varía entre 40 i 80 Å y aumenta a medida que disminuye la densidad de grupos amida en la unidad repetitiva.

3.2.2. Esferulitas

Cuando un polímero cristaliza desde soluciones concentradas o por subenfriamiento desde el estado fundido aparecen grandes agregados que desarrollan una morfología esférica y que se denominan por tanto *esferulitas*. En el fundido, la gran viscosidad del medio y la maraña de cadenas, que se enredan unas con otras, dificultan la ordenación necesaria para formar cristales aislados, formándose por tanto estos agregados.

Las esferulitas están constituidas internamente por *lamelas* que irradian desde su centro, disponiéndose las cadenas moleculares en una dirección perpendicular al radio, como se observa en la Figura 3.3. El espacio situado entre las *lamelas* está ocupado por material amorfo.

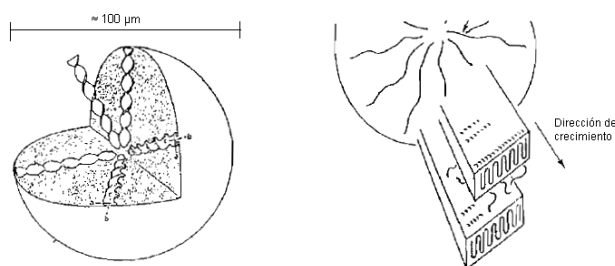


Figura 3.3 Estructura interna de las esferulitas [22]

El número y tamaño de las esferulitas que se forman en el material cristalizado dependen de la temperatura de cristalización o del subenfriamiento. Al aumentar el subenfriamiento, lo hace también el número de núcleos activos a partir de los cuales crecen posteriormente las esferulitas. Evidentemente un incremento en la densidad de nucleación conlleva un aumento en el número de esferulitas que se forman y por tanto una disminución del tamaño que pueden alcanzar.

En el inicio de su crecimiento, las esferulitas no son esféricas. Comienzan en forma de cristalito laminar multicapa. Estos cristalitos van creciendo adquiriendo un perfil de gavilla y finalmente se redondean. A partir de este punto, la esferulita crece radialmente como se observa en la Figura 3.4. Cuando dos esferulitas se encuentran durante la cristalización, laminillas de ambas se extienden a través de sus bordes y hacia el interior de cualquier espacio disponible no cristalizado.



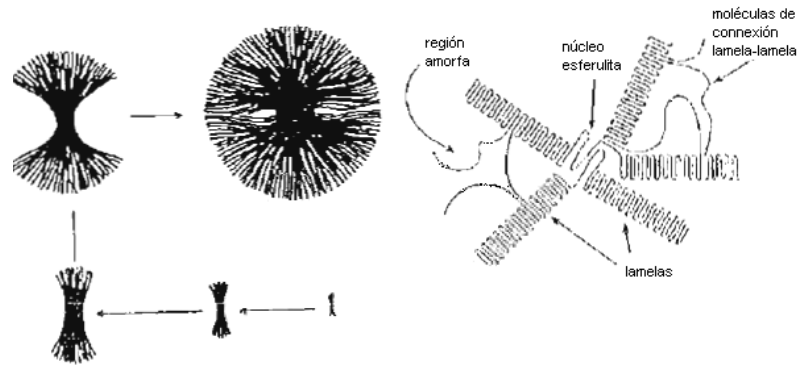


Figura 3.4 Crecimiento esferulítico (izquierda). Estructura interna de las esferulitas en crecimiento con lamelas que irradian desde el centro y regiones amorfas entre lamelas. [18]

3.3. Cristalización

3.3.1. Proceso de cristalización de esferulitas

El proceso de cristalización consta de tres etapas: **inducción** (nucleación), **cristalización primaria** y **cristalización secundaria**.

A) Inducción:

El inicio de la cristalización tiene lugar en el núcleo de la esferulita. Se habla de *nucleación homogénea* cuando los núcleos se forman a partir del propio polímero, requiriéndose en este caso un grado de subenfriamiento muy elevado.

Normalmente, antes de la nucleación homogénea, se produce la *nucleación heterogénea* donde el núcleo de la esferulita es una partícula extraña. El inicio de la nucleación heterogénea puede requerir un reducido subenfriamiento y en este caso los núcleos pueden ser activos desde el inicio del proceso (*nucleación instantánea o predeterminada*) o requerir elevado subenfriamiento, deviniendo los núcleos paulatinamente activos (*nucleación esporádica*).

Podemos distinguir también entre nucleación *atérmica* (instantánea) o *térmica* (incluye la homogénea y la esporádica) según si el número de núcleos es constante o varía con el tiempo, respectivamente.

Un aumento en la temperatura de cristalización supone un aumento en el tiempo de inducción y una disminución de la velocidad del proceso de cristalización. El proceso de inducción es fundamental porque influye en las propiedades del material. Una nucleación



instantánea produce un elevado número de esferulitas pequeñas que producen buenas propiedades ópticas y mecánicas. La nucleación esporádica produce pocas esferulitas de gran tamaño que dan lugar a una pérdida de transparencia del material y una concentración de tensiones que lo hacen menos resistente.

B) Cristalización primaria

Es el proceso en que, una vez formados los núcleos, la esferulita crece radialmente con una velocidad lineal constante si las condiciones son isotérmicas. La velocidad de crecimiento presenta un máximo a una temperatura dada. Cada nueva capa de polímero que se deposita sobre el cristal en crecimiento implica dos procesos: la formación del núcleo cristalino de la nueva capa (en este caso la nucleación se denomina secundaria) y el transporte de las moléculas al lugar de crecimiento. A mayor temperatura hay mayor dificultad para el crecimiento de la capa pero la viscosidad del medio es menor por lo que se facilita el transporte molecular.

En la Figura 3.5, se muestra un ejemplo típico de variación de la velocidad radial de crecimiento en función de la temperatura de cristalización para un polímero. Se puede ver que hay una temperatura máxima de crecimiento, disminuyendo la velocidad a la derecha y a la izquierda del máximo (al aumentar y al disminuir la temperatura, respectivamente).

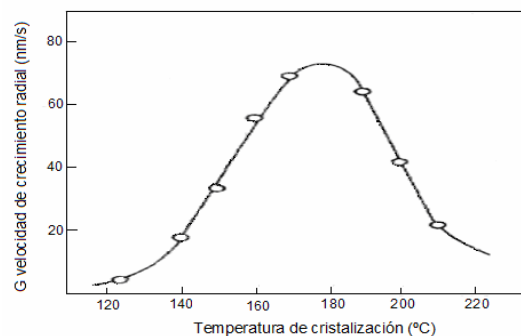


Figura 3.5 Velocidad de crecimiento radial esferulítico de cristalización del PET en función de la temperatura de cristalización [19]

C) Cristalización secundaria

Es la etapa en la que las esferulitas han adquirido su máxima dimensión al colapsar entre ellas y en la que se produce la cristalización del material residual en el interior de las mismas. La cinética de cristalización deviene más lenta y los correspondientes parámetros cinéticos indican cambios claros en el proceso de cristalización como puede ser por ejemplo la menor dimensionalidad del crecimiento.



La teoría de **Lauritzen-Hoffman** [20] permite predecir la velocidad de crecimiento, (G), considerando la influencia de la temperatura de cristalización en el transporte molecular y en la nucleación secundaria, y se muestra en la ecuación (Ec. 3.1):

$$G = G^0 \cdot \exp\left[-\frac{U^*}{R \cdot (T_c - T_\alpha)}\right] \cdot \exp\left[-\frac{K_g}{T_c \cdot \Delta T \cdot f}\right] \quad (\text{Ec. 3.1})$$

U^* : energía de activación al proceso de transporte

K_g : constante de nucleación secundaria

G_0 : constante empírica

T_c : temperatura de cristalización

T_α : temperatura a la que cesa el movimiento molecular (usualmente $T_g - 30$ K)

ΔT : grado de subenfriamiento, $\Delta T = T_m^0 - T_c$

T_m^0 : temperatura de fusión en el equilibrio

f : factor de corrección que considera la variación de la entalpía de fusión con la temperatura, $f = 2T_c / (T_c + T_m^0)$

Aplicando la Ecuación (Ec. 3.1) se consigue el gráfico de la Figura 3.6:

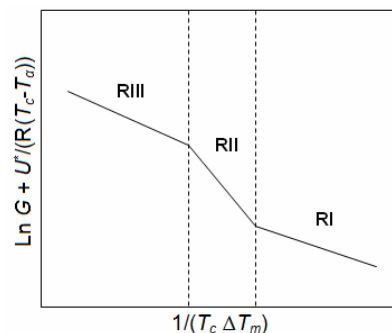


Figura 3.6 Representación de Lauritzen-Hoffman donde se observan los 3 regímenes de cristalización secundaria (RI, RII y RIII) y la pendiente de las rectas es la constante de nucleación

Observando la Figura 3.6, se consideran tres regímenes distintos para la cristalización secundaria que también se asocian a morfologías distintas:

El *régimen I*, es característico de temperaturas elevadas (bajos subenfriamientos) se caracteriza por que se forma un número muy reducido de núcleos en cada capa en crecimiento. Se completa cada capa (crecimiento lateral) antes de iniciarse el crecimiento en la siguiente capa (crecimiento radial). La velocidad de crecimiento radial es mucho mayor que la correspondiente al crecimiento lateral. En este caso se suelen formar axialitas.



En el *régimen II*, a temperatura media, la velocidad de crecimiento radial de la esferulita es comparable a la velocidad de crecimiento lateral, al existir distintos núcleos activos en cada capa en crecimiento. La morfología característica corresponde a esferulitas anilladas.

En el *régimen III*, a baja temperatura, existen muchos núcleos activos en cada capa en crecimiento. En este caso, el crecimiento en la dirección radial es más rápido que en la lateral. Las morfologías típicas corresponden a esferulitas fibrilares.

3.3.2. Cinética de Cristalización

La ecuación (Ec. 3.2) de *Avrami* [21] adapta las ecuaciones desarrolladas en el campo de la metalurgia a los materiales poliméricos. Permite evaluar la variación de la cristalinidad relativa del material (χ_t) con el tiempo de cristalización, siempre y cuando éste sea suficientemente corto para que no se desarrolle la cristalización secundaria, donde Z y el exponente n son las constantes de *Avrami* que dependen del tipo de crecimiento y de la forma que se produce la nucleación.

$$\ln(1 - \chi_t) = -Z \cdot t^n \quad (\text{Ec. 3.2})$$

La Tabla 3.1 muestra los valores típicos las constantes de *Avrami*:

Tipo nucleación	Constantes de <i>Avrami</i>	
	Z	n
Térmica	$Z = 2/3 \pi G^3 I$	4
Atérmica	$Z = 2/3 \pi G^3 L$	3

Tabla 3.1 Constantes de *Avrami* en función del tipo de nucleación

Si la nucleación es térmica (homogénea o heterogénea esporádica) inicialmente existe una concentración de núcleos, L , que no varía durante el proceso. Si es atérmica (heterogénea instantánea o predeterminada) se puede definir una velocidad de formación de núcleos, I . G representa la velocidad de crecimiento radial de la esferulita. El término $Z^{1/n}$ puede interpretarse como la constante cinética del proceso global de cristalización.

La teoría de *Avrami* también puede aplicarse en la zona correspondiente a la cristalización secundaria. En este caso, se observan unos exponentes de *Avrami* menores que los anteriores debido a las constricciones espaciales del crecimiento cristalino. La cristalinidad relativa puede determinarse por dilatometría o por calorimetría. Los estudios calorimétricos se suelen efectuar en condiciones isotérmicas.



4. Características de los polímeros semicristalinos

4.1. Transiciones de fase

Los polímeros semicristalinos presentan una temperatura de fusión asociada a su fracción cristalina y una transición vítrea asociada a su fracción amorfa. Ésta última se observa con mayor dificultad al aumentar la cristalinidad del material. Para un polímero semicristalino, la temperatura de fusión es siempre mayor que la temperatura de transición vítrea. Si fuera al revés, la cristalización en frío sería imposible porque las cadenas no se podrían estructurar si fueran rígidas.

4.1.1. Transiciones termodinámicas de primer y segundo orden

La energía libre de Gibbs, G , rige cualquier estado termodinámico y varía con la temperatura y la presión, como se observa en la ecuación (Ec. 4.1):

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP \quad (\text{Ec. 4.1})$$

En la ecuación (Ec. 4.2), la primera derivada de la energía libre de Gibbs respecto a la temperatura a presión constante se relaciona con la entropía, S . En la siguiente ecuación (Ec. 4.3), la primera derivada de G respecto la presión a temperatura constante se relaciona con el volumen, V :

$$\left(\frac{dG}{dT} \right)_P = -S \quad (\text{Ec. 4.2})$$

$$\left(\frac{dG}{dP} \right)_T = V \quad (\text{Ec. 4.3})$$

En una **transición de primer orden**, a una presión dada y a la temperatura de transición, la derivada de la energía libre de Gibbs presenta una discontinuidad por lo que la entropía también muestra una discontinuidad. Asimismo, en una temperatura dada y a la presión de transición de primer orden, la derivada de G respecto el volumen muestra una discontinuidad.

A la temperatura de transición de primer orden, el proceso se encuentra en equilibrio termodinámico y la variación de energía libre de Gibbs de la ecuación (Ec. 4.4) es nula. Hay una variación de entropía en la transición debido al cambio brusco de entropía entre los estados inicial y final.



$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 0 \quad (\text{Ec. 4.4})$$

Un cambio de entropía a la temperatura constante de transición implica una variación de entalpía del proceso conocida como calor latente, como muestra la ecuación (Ec. 4.5):

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

La ecuación (Ec. 4.6) de la segunda derivada de la energía libre de Gibbs respecto a la temperatura se relaciona con la capacidad calorífica, c_p . La ecuación (Ec. 4.7) de la segunda derivada respecto a la temperatura y la presión es función del coeficiente de expansión térmico, α y la ecuación (Ec. 4.8) de la segunda derivada respecto de la presión se relaciona con el coeficiente de compresibilidad, β .

$$\left(\frac{d^2 G}{dT^2} \right)_P = -\frac{c_p}{T} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

$$\left(\frac{d^2 G}{dT \cdot dP} \right)_{T,P} = V \cdot \alpha \quad (\text{Ec. 4.7})$$

$$\left(\frac{d^2 G}{dP^2} \right)_T = -V \cdot \beta \quad (\text{Ec. 4.8})$$

Las **transiciones de segundo orden** presentan una discontinuidad en las segundas derivadas de la energía libre de Gibbs que se traducen en discontinuidades en c_p , α y β . A diferencia de las de primer orden, estas transiciones no tienen un calor latente asociado.

En la Figura 4.1 se muestra un ejemplo de transición de primer y segundo orden:

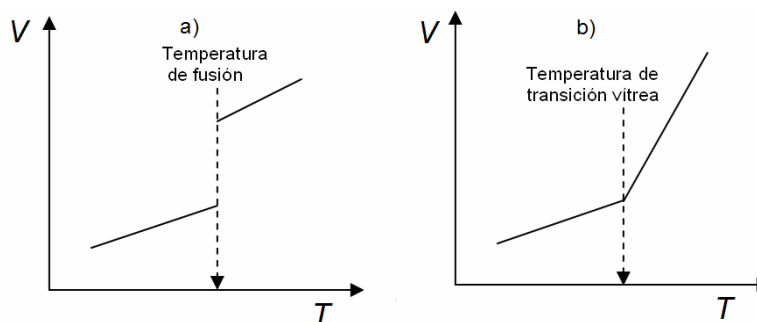


Figura 4.1 Evolución del volumen con la temperatura para: a) un polímero cristalino donde se observa una discontinuidad a la temperatura de fusión (transición de primer orden), b) un polímero amorfo con una discontinuidad a la temperatura de transición vítrea (transición de segundo orden) en la pendiente de la curva: coeficiente de dilatación.



Así, centrando el estudio a presión constante, las transiciones de primer orden presentan cambios en la entropía e implican un calor latente además de cambios en la capacidad calorífica. La fusión o la cristalización son claros ejemplos de transiciones de primer orden.

La temperatura de transición vítrea es un claro ejemplo de transición de segundo orden, donde las cadenas pasan de estar congeladas a adquirir cierta movilidad cambiando bruscamente el coeficiente de expansión térmica, la capacidad calorífica y el coeficiente de compresibilidad.

4.1.2. Temperatura de transición vítrea, T_g

En el estado amorfo, la temperatura es clave para determinar la movilidad que tendrán las cadenas poliméricas que presentan conformaciones desordenadas, como se observa en la Tabla 4.1:

Temperatura	Movilidad molecular
$T > T_g$	Segmentos largos (> 100 átomos)
$T = T_g$	Segmentos cortos (10 - 50 átomos)
$T < T_g$	Rotación de grupos pequeños (1 - 4 átomos)

Tabla 4.1 Movilidad de las cadenas poliméricas en función de la temperatura

A bajas temperaturas, las barreras rotacionales condicionan los cambios conformacionales produciendo cadenas menos flexibles. Por debajo de la *temperatura de transición vítrea*, T_g , las cadenas quedan congeladas en conformaciones prácticamente fijas y el polímero presenta aspecto de sólido rígido. A temperaturas elevadas, por encima de T_g las barreras rotacionales entre átomos pueden ser superadas dando lugar a cadenas flexibles y un material que podrá deformarse plásticamente.

Hay distintos factores que afectan a la transición vítrea. Las cadenas rígidas y las fuerzas intermoleculares elevadas (por ejemplo, los puentes de hidrógeno) aumentan la T_g . Si hay grupos laterales rígidos o muy voluminosos (que impiden el movimiento) aumenta la T_g , pero si son flexibles disminuye. Los grupos terminales de las cadenas presentan una gran movilidad con un efecto de látigo. Disminuyendo el peso molecular se reduce la longitud de las cadenas y se aumenta la proporción de grupos terminales respecto del total. Así, la T_g disminuye para pesos moleculares bajos. Además, el entrecruzamiento entre cadenas restringe el movimiento y eleva la temperatura de transición vítrea. Se puede reducir dicha temperatura con la adición de aditivos.



4.1.3. Temperatura de fusión, T_m

Sólo los polímeros con estructuras cristalinas tienen un rango de temperaturas de fusión (Figura 4.2) en el cual se deshacen dichas estructuras. Existe dicho rango debido a la dispersión de pesos moleculares que presentan los polímeros y porque hay distintos niveles de estructuración.

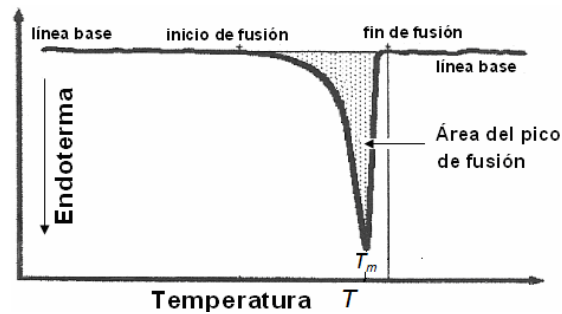


Figura 4.2 Rango de temperaturas del proceso de fusión de un polímero.

El proceso de fusión depende de la ecuación (Ec. 4.9) de energía libre de Gibbs, G_m :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (\text{Ec. 4.9})$$

Las interacciones intermoleculares son mayores en el estado cristalino que en el amorfo, porque están en un estado correspondiente a un mínimo energético. De este modo, la variación de entalpía (ΔH_m) es positiva en el proceso de fusión. El desorden en el estado fundido es mayor y, consecuentemente, la variación de entropía (ΔS_m) es positiva contribuyendo en este caso a favorecer el proceso de fusión.

Como se ha comentado, las lamelas no tienen una conformación de mínima energía en los extremos porque son curvas y esto lleva implícito una disminución de la entalpía de fusión. Así, según la teoría de nucleación de *Hoffman* [22], la temperatura de fusión real dependerá del grosor lamelar (L_c), del excedente energético por unidad de superficie de lamela (σ_s) y de la entalpía de fusión de un cristal de grosor infinito sin pliegues (ΔH_m^o) como se puede ver en la ecuación (Ec. 4.10):

$$T_m = T_m^o \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot \sigma_s}{L_c \cdot \Delta H_m^o} \right) \quad (\text{Ec. 4.10})$$

Cuánto más gruesa sea la lamela, mas alta será la temperatura de fusión porque más energía se necesitará para romper las estructuras. Como se ha visto en el apartado 3.2.1, la temperatura a la que cristaliza una muestra repercute en el grosor y en el grado de perfección de los cristales. A temperaturas de cristalización elevadas, se forman lamelas



más gruesas que se fundirán a temperaturas más elevadas. Los cristales óptimos se formarían si la cristalización se produjera a la temperatura de fusión de equilibrio (T_m^0) la cual es ideal pero irreal porque las cadenas se pliegan por razones cinéticas.

En la Figura 4.3 se observa como la temperatura de fusión depende de la temperatura de cristalización. A partir de esta gráfica, según la teoría de Hoffman-Weeks [23], el punto de corte de la representación lineal con la línea definida por $T_c = T_m$ representa la temperatura de fusión en el equilibrio (T_m^0).

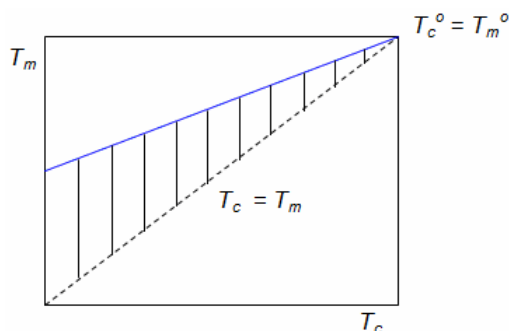


Figura 4.3 Representación de la temperatura de fusión T_m en función de la temperatura de cristalización T_c . La temperatura de fusión en el equilibrio se obtiene por extrapolación.

4.2. Propiedades ópticas de las esferulitas

En un microscopio de luz polarizada, las esferulitas aparecen como áreas circulares birrefringentes seccionadas por una cruz de malta característica debido al diferente índice de refracción de la luz polarizada cuando atraviesa un cristal con diferentes direcciones ópticas. Hay dos direcciones perpendiculares entre sí; el eje óptico mayor, con un índice de refracción máximo y el eje óptico menor, con un índice de refracción mínimo. El grado de birrefringencia depende de la estructura molecular y es la suma de dos contribuciones; la correspondiente a la polarizabilidad, paralela a la cadena polimérica, y la perpendicular a ella.

Como se remarca en el apartado 5.3, intercalando la muestra entre un polarizador y un analizador se puede observar la birrefringencia. Si además se inserta un plato de onda roja de primer orden entre la muestra y el analizador, puede determinarse el símbolo de la birrefringencia. El plato de onda, que se sitúa entre el analizador y el polarizador, rota 90° únicamente la luz roja. Así, la luz roja es la de fondo al ser la única que puede atravesar el analizador (polarizador cruzado).

Si el radio de la esferulita corresponde al eje óptico mayor, la esferulita tiene birrefringencia positiva. Los cuadrantes paralelos al eje óptico del plato aparecen de color azul y los



alternados resultan amarillos. Cuando, por el contrario, el radio corresponde al eje óptico menor, la esferulita es negativa y los colores son lo opuesto al caso anterior. El índice de refracción es superior en la dirección de las cadenas moleculares. Si las cadenas se orientasen radialmente, entonces la esferulita sería positiva. En la mayoría de los polímeros, las cadenas se orientan perpendicularmente al radio y dan lugar a esferulitas negativas.

La situación es distinta cuando los polímeros forman puentes de hidrógeno puesto que la dirección en que éstos se forman corresponde a la de máximo índice de refracción. Por este motivo, el signo de la birrefringencia depende en este caso de como se disponen los enlaces de hidrógeno respecto al radio de la esferulita. En las estructuras α y β convencionales se ha postulado que a altas temperaturas las láminas constitutivas de la estructura presentan una orientación tangencial y por tanto la dirección de puentes de hidrógeno resulta ser también tangencial dando lugar a una birrefringencia negativa. A menores temperaturas, las láminas se disponen radialmente, obteniéndose una birrefringencia positiva.

En la Figura 4.4 se observa la teoría actualmente aceptada, aunque discutida, para los polímeros que forman puentes de hidrógeno. Los planos representan las láminas unidas por puentes de hidrógeno y G es la dirección de crecimiento:

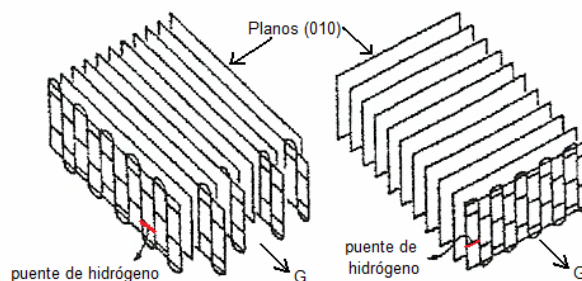


Figura 4.4 Plegamiento de la cadena molecular y crecimiento cristalino en esferulitas positivas (izquierda) y negativas (derecha) en nylons par-par



5. Técnicas utilizadas

5.1. Difracción de rayos X convencional

5.1.1. Definición y funcionamiento

La luz es una onda electromagnética con una velocidad de propagación, una longitud de onda y una frecuencia. La longitud de onda permite clasificar la luz en varios rangos. En orden decreciente de longitud de onda, y creciente de frecuencia, se encuentra la región infrarroja, visible, ultravioleta, rayos X, etc. La luz está formada por partículas que transportan energía llamadas fotones.

La luz interacciona con la materia de varias maneras pudiendo modificar las propiedades del rayo incidente, del cuerpo afectado o de ambos. El análisis de la respuesta proporciona información sobre la materia. Básicamente, se pueden distinguir tres tipos de respuesta: absorción, difracción y reflexión.

La difracción es una manifestación de la naturaleza ondulatoria de la luz y proporciona información estructural de la materia. Será efectiva cuando la distancia entre los obstáculos que la producen sean del mismo orden que la longitud de onda de la luz.

Cuando la radiación electromagnética incide sobre la materia, las partículas cargadas eléctricamente adquieren un movimiento caracterizado por una aceleración fluctuante ($F = m \cdot a$) que da lugar a una emisión de radiación de la misma frecuencia que la fluctuación causante del fenómeno. La aceleración es más acusada para los electrones debido a su menor masa y conduce a la emisión en todas las direcciones del espacio de una radiación electromagnética con la misma frecuencia que la radiación incidente. Cuando el material se encuentra ordenado da lugar a fenómenos de difracción que se asocian con la intensificación o cancelación de la intensidad dispersada según la dirección de observación.

La difracción de rayos X es una técnica física que suministra información sobre la estructura de los materiales cristalinos. Se basa en la interacción de radiación electromagnética de longitud de onda comparable a las dimensiones atómicas (rayos X) con los átomos dispuestos regularmente en la estructura.

Los rayos X se producen en forma de espectro continuo cuando un haz de electrones rápidos choca con un ánodo metálico. Se superponen varias radiaciones intensas discretas al espectro continuo producidas por transiciones electrónicas internas y que son



características del átomo metálico. Se requiere alto vacío, alto voltaje y una adecuada refrigeración del ánodo para generar rayos X intensos que permitan registrar la difracción.

Se debe seleccionar una radiación con una longitud de onda característica mediante filtros de níquel o difracción en cristales de grafito. Estos filtros absorben todas las radiaciones menos la deseada. El haz colimado incide, mediante diafragmas, sobre la muestra en una cámara de difracción mantenida al vacío o en atmósfera de helio para eliminar la difracción de fondo. El registro es fotográfico, requiriéndose normalmente varias horas de exposición.

5.1.2. Diagramas de difracción de rayos X

El resultado de la difracción consiste en diagramas con manchas cuya posición e intensidad expresan el orden tridimensional de la arquitectura atómica en términos de la celdilla unitaria y de su ocupación por los átomos de la sustancia. La muestra puede ser monocristalina o policristalina. Como se observa en la Figura 5.1, los monocristales emiten radiaciones discretas a ángulos concretos (a). En cambio, en las muestras policristalinas se generan conos de difracción al sumarse las radiaciones discretas emitidas por cada uno de los monocristales componentes que presenta una orientación totalmente al azar (b).

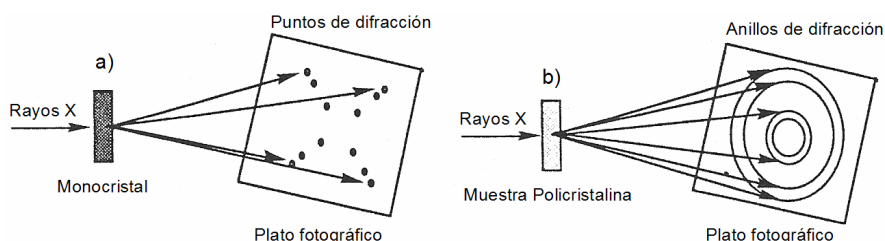


Figura 5.1 Representación esquemática de un experimento de difracción de rayos X

En las muestras policristalinas, si los cristales están orientados según una dirección común se generan los denominados diagramas de fibra, que son muy útiles para resolver la estructura de los polímeros sintéticos. El material en una fibra es anisotrópico: la dirección paralela a la dirección de orientación se denomina meridional y tiene asociada en el diagrama de difracción reflexiones que se disponen formando estratos cuya separación expresa la periodicidad a lo largo de la cadena molecular. La dirección transversal se denomina ecuatorial y las reflexiones asociadas que aparecen en el diagrama de difracción reflejan principalmente las características del empaquetamiento de las cadenas moleculares. En cambio, si los cristales están desorientados se producen los denominados diagramas de polvo en los que no existe diferencia entre la dirección meridional ni transversal porque el material tiene propiedades isotrópicas. Los diagramas de difracción se interpretan mediante la ley de Bragg.



La **Ley de Bragg** describe la reflexión de la radiación incidente por los distintos planos cristalográficos de la muestra. En la Figura 5.2 se muestra la geometría de la difracción de rayos X en un cristal.

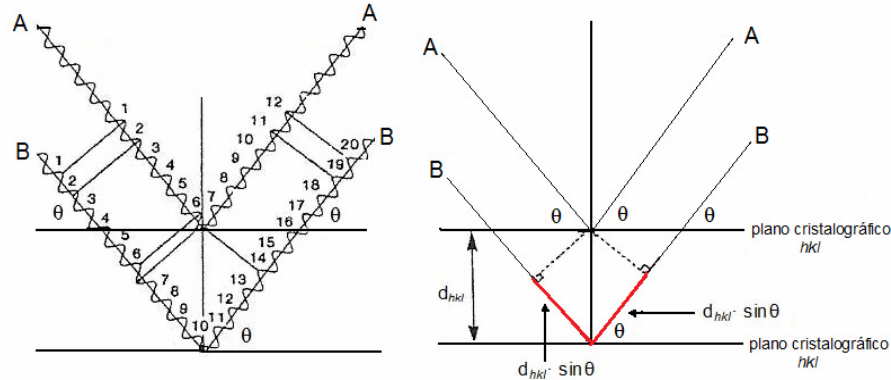


Figura 5.2 Rayos X reflejándose en dos planos cristalográficos paralelos

En la Figura 5.2 se puede observar como el rayo B recorre una longitud superior al rayo A ($2 d_{hkl} \cdot \sin \theta$). Si esta longitud es igual a un número entero de longitudes de onda se obtiene una interferencia constructiva y por tanto existirá difracción. Las ondas incidentes a cada plano están en fase y las ondas reflejadas también. El ángulo incidente y el de reflexión respecto al plano cristalográfico son iguales. Estas características permiten correlacionar la distancia entre planos, d_{hkl} , con el ángulo de reflexión, θ , en la ecuación (Ec. 5.1)

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Ec. 5.1})$$

A ángulos altos ($\theta > 2.5^\circ$), los espaciados que cumplen la ley corresponde a las distancias entre planos cristalográfico. Sin embargo, a ángulos bajos ($2\theta < 1^\circ$), los espaciados interplanares son del orden de centenas de Å y en este caso se puede obtener información sobre el espesor lamelar, L . En este caso la ley de Bragg queda definida mediante la ecuación (Ec. 5.2):

$$2 \cdot L \cdot \sin \theta = \lambda \quad (\text{Ec. 5.2})$$

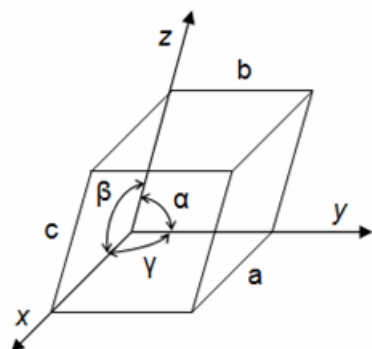
Las direcciones privilegiadas de la difracción se pueden también definir por el ángulo de difracción, θ , o mediante el vector de dispersión, q , en la ecuación (Ec. 5.3):

$$q = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \cdot \sin \theta \quad (\text{Ec. 5.3})$$

Se utilizan los índices de Miller, hkl , para definir la familia de planos cristalográficos. El conocimiento de las distancias interplanares permite deducir la geometría de la celdilla



unitaria que define el sistema cristalino tras el proceso denominado indexado. En la Figura 5.3 se observa una celdilla unitaria con los ángulos y distancias que determinan el sistema cristalino:



Sistema cristalino	longitudes axiales	ángulos interaxiales
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclinico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$

Figura 5.3 Celda unitaria con las constantes reticulares que determinan el sistema cristalino

La relación entre los espaciados entre planos cristalográficos y los parámetros de la celdilla depende del sistema cristalino. Por ello, es necesario deducir el sistema cristalino y, posteriormente, determinar los parámetros de la celdilla (a , b , c , α , β , y γ). En la Tabla 5.1 se muestra la relación entre la distancia entre planos, d_{hkl} , y los parámetros de celdilla para algunos ejemplos de sistema cristalino:

Sistema Cristalino	$\frac{1}{d^2_{hkl}}$
Cúbico	$(h^2 + k^2 + l^2) / a^2$
Tetragonal	$\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} a^2$
Ortorrómbico	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal y trigonal (P)	$\frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}$
Trigonal	$\frac{1}{a^2} \left(\frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1 + 2\cos^3 \alpha - 3\cos^2 \alpha} \right)$
Monoclínico	$\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$

Tabla 5.1 Expresiones algebraicas de d_{hkl} para distintos sistemas cristalinos

La medida de las intensidades de las reflexiones observadas es fundamental para determinar las posiciones de los átomos en la celdilla unitaria y, por tanto, para definir la conformación de una cadena individual y la orientación relativa entre cadenas vecinas. En los diagramas de polvo pueden realizarse trazados densitométricos radiales para obtener un perfil de intensidades, como se puede ver en la Figura 5.4:



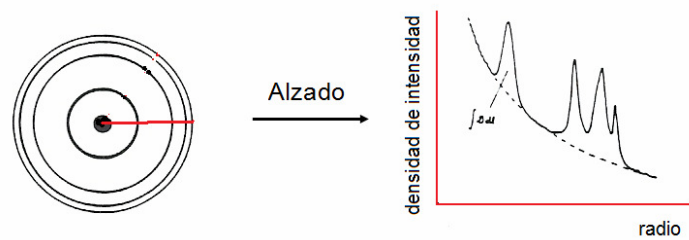


Figura 5.4 Diagrama de difracción en polvo (a) y su perfil densitométrico radial (b)

El fenómeno de la difracción es causado por la existencia de una red periódica. Si se reduce el tamaño de dicha red, las dimensiones de los cristales, los picos se hacen cada vez más anchos y difusos. Un monocristal produce unos picos de difracción característicos dependiendo de las características de la celda unitaria. En cambio, una muestra amorfa produce un halo difuso con un máximo que corresponde a una distancia promedio a la que se sitúan los átomos de la muestra. Si se puede realizar un trazado densitométrico radial de una muestra semicristalina es decir conteniendo una fracción amorfa y una fracción cristalina, se puede conseguir determinar el grado de cristalinidad de la muestra.

La ley de Scherrer se expone en la ecuación (Ec. 5.4) y correlaciona la anchura del pico en su altura media, δ_{hkl} , con las dimensiones del cristal en la dirección perpendicular a la familia de planos que dan origen a la reflexión, L_{hkl} .

$$L_{hkl} = \frac{1}{\delta_{hkl}} \quad (\text{Ec. 5.4})$$

Si se producen halos difusos, significa que la muestra es amorfa. Al producirse picos cristalinos anchos, los cristales son pequeños. Si los picos son estrechos, como el caso de los monocristales, las dimensiones de los cristales son elevadas.

5.2. La radiación sincrotrón

5.2.1. Funcionamiento de un sincrotrón

Un sincrotrón es una gran instalación que produce luz con unas propiedades extraordinarias. La radiación es producida aplicando una aceleración centrípeta (movimiento circular) a un haz de electrones relativistas. Clásicamente, está establecido que toda partícula cargada que es acelerada produce radiación electromagnética. Por ejemplo, las antenas producen ondas de radiofrecuencia debido al movimiento acelerado de electrones en un hilo conductor.



La Figura 5.5 representa un electrón que circula según una trayectoria circular. En el primer caso (a), la velocidad tangencial es muy inferior a la velocidad de propagación de la luz “ c ”. Para electrones que siguen trayectorias circulares con una velocidad reducida, se deriva que la radiación producida es máxima en el plano perpendicular al vector de aceleración. Por otro lado, la distribución respecto al ángulo azimutal es homogénea, formando una especie de rosquilla.

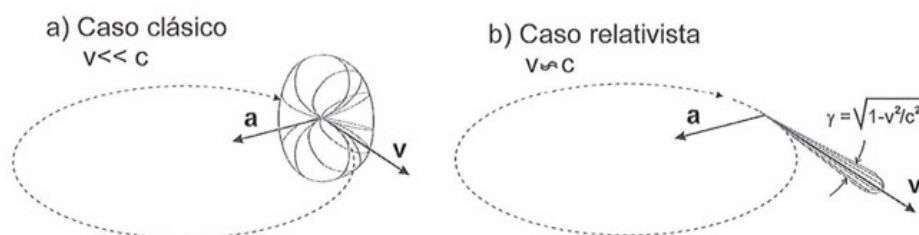


Figura 5.5 Electrones acelerados en la trayectoria circular de un sincrotrón

En un sincrotrón, los electrones se mueven a una velocidad próxima a la de la luz (caso b) con energías del orden del GeV. Para estas velocidades, es necesario considerar la teoría de la relatividad y aplicar las transformaciones de Lorentz. La radiación es emitida a lo largo de un cono orientado en la dirección tangencial al movimiento. La apertura del cono disminuye a medida que aumenta la velocidad de la partícula según la expresión que se indica en la Figura 5.5 b.

5.2.2. Historia y evolución del sincrotrón

A) Sincrotrones de primera generación:

El sincrotrón se descubrió casualmente en 1947, cuando un grupo de físicos de partículas estaba tratando de optimizar las condiciones para mantener un paquete de electrones en un acelerador circular de 70 MeV. El experimento, que había sido propuesto por Edwin McMillan, consistía en sincronizar los electrones de distintas energías, de forma que los más lentos recibieran más impulso y los más rápidos menos, formándose de este modo paquetes de electrones. McMillan bautizó este tipo de acelerador como sincrotrón. El sincrotrón inicial tenía las paredes de vidrio por lo que se pudo detectar la aparición de luz visible. Dicha luz fue bautizada como radiación sincrotrón.

Durante unos años se consideró la radiación sincrotrón como un efecto no deseado porque impedía aumentar de manera apreciable la energía de las partículas debido a estas pérdidas por radiación. En la década de los sesenta, algunos científicos ajenos a la física de partículas comenzaron a utilizar la radiación sincrotrón para realizar estudios paralelos de difracción.



B) Sincrotrones de segunda generación:

Se comenzaron a construir en la década de los 80 exclusivamente para producir luz sincrotrón. El diámetro de un sincrotrón de segunda generación es del orden de decenas de metros.

Para conseguir una corriente estable dentro del anillo de almacenamiento, los electrones tienen que ser acelerados hasta su energía final. Primero se aceleran los electrones hasta un 10 % del total en un acelerador lineal. Seguidamente, se utiliza un acelerador circular que lleva los electrones a su energía final de inyección al anillo de almacenamiento. Cada vuelta se inyecta la energía que los electrones han perdido por radiación mediante un generador de radiofrecuencia. En la Figura 5.6 se observa el anillo de almacenamiento de un sincrotrón de segunda generación con sus componentes:

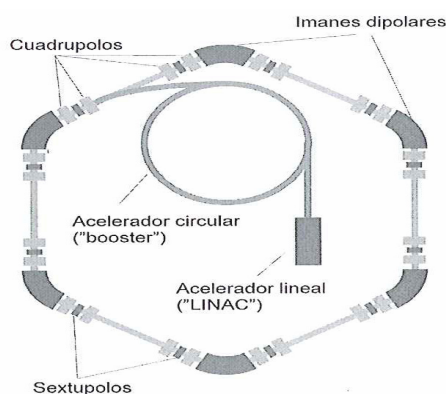


Figura 5.6 Esquema de un Anillo de almacenamiento de un sincrotrón de segunda generación. La trayectoria de los electrones no es completamente circular, sino que tiene tramos curvos y rectos. La luz se produce en los tramos curvos donde los electrones son acelerados para describir brevemente un movimiento circular. La curvatura se realiza mediante intensos campos magnéticos producidos por imanes bipolares o de curvatura. Para mantener el haz de electrones colimado también se utilizan imanes cuadrupolares y sextupolares a modo de lentes.

C) Sincrotrones de tercera generación

Empezaron a funcionar en la década de los 90. Contienen imanes multipolares en los tramos rectos que producen un movimiento serpenteante del haz de electrones que hace que se emita luz en cada ondulación. Se consigue un haz de luz de gran intensidad al que contribuyen todos los haces originados en cada ondulación. Estos imanes se denominan onduladores cuando todos los haces son coherentes y se caracterizan por producir una intensidad mucho mayor que la que se obtendría al sumar los haces individuales.

Esta nueva generación ha supuesto un aumento de la intensidad en cinco órdenes de magnitud respecto a los de segunda generación. En la Figura 5.7 se compara el rango de



energía y longitud de onda que producen los distintos sincrotrones y los aparatos convencionales de rayos X:

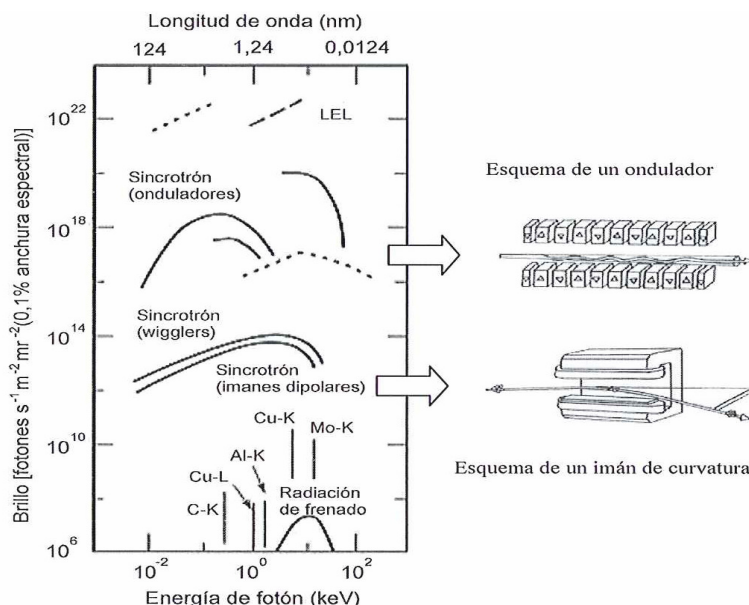


Figura 5.7 Características de los rayos X generados en distintos generadores.

5.2.3. Ventajas de la luz sincrotrón

La luz sincrotrón tiene un rango espectral muy amplio: desde el infrarrojo a los rayos X más energéticos. La alta intensidad de dicha luz permite realizar experimentos en tiempos muy cortos, incluso en décimas de segundo. Esta característica permite observar procesos a tiempo real, tales como transiciones de fase o cualquier tipo de transformación química o estructural. Además, la alta intensidad de luz permite utilizar una reducida cantidad de muestra para registrar el diagrama y por tanto efectuar medidas con resolución espacial.

El pequeño diámetro del haz de luz y la pequeña divergencia de ésta, que permite mantener el haz con un tamaño menor a 1 mm^2 a decenas de metros de distancia, hacen posible disminuir el error al seleccionar una determinada energía fotón y aumentar la resolución en energía. Un considerable incremento de la relación señal/ruido permite resolver estructuras que antes quedaban ocultas por su baja intensidad.

Con la radiación sincrotrón es posible registrar los diagramas a ángulos bajos de dispersión (SAXS; *Small Angle X-ray Scattering*) y a ángulos altos de difracción WAXD (*Wide angle X-ray diffraction*). Los primeros corresponden a espaciados periódicos elevados que identifican organizaciones supramoleculares y permiten por tanto deducir los grosores de las lamelas cristalinas. Los segundos, permiten obtener información estructural a nivel de celdilla unitaria. La observación simultánea de los diagramas de SAXS y WAXD durante un



proceso de cristalización permite deducir si tiene lugar simultáneamente un ordenamiento de las cadenas de polímero y la formación de la entidad cristalina o si, por el contrario, se forma directamente la organización supramolecular.

5.2.4. Dispersión a ángulos bajos: SAXS

Las muestras isotrópicas de polímeros semicristalinos pueden considerarse como el resultado de un apilamiento de lamelas cristalinas dispuestas paralelamente. Si las dimensiones de los apilamientos en las direcciones paralela y perpendicular a la superficie lamelar son superiores a las distancias entre lamelas, la dispersión de Rayos X puede relacionarse con una función de densidad electrónica medida en la dirección perpendicular a las superficies lamelares. En dicha dirección, la densidad electrónica es distinta para las regiones cristalinas, $\rho_{e,c}$, y las regiones amorfas, $\rho_{e,a}$.

Como se ha comentado, la cristalización consiste en un ordenamiento de las cadenas de polímero para llegar a un estado compacto y estable de mínima energía. En este estado, el ordenamiento provoca que las regiones cristalinas sean más densas que las regiones amorfas, con cadenas desordenadas y dispuestas de manera aleatoria. Así, la densidad electrónica de las regiones cristalinas será superior a la densidad electrónica de las regiones amorfas.

La función de correlación corresponde a la transformada de Fourier de la función de densidad electrónica y permite obtener información relativa a las dimensiones de las zonas cristalinas de las lamelas, L_c , las zonas amorfas intralamelares, L_a , y el espaciado interlamelar, L_v , que es la suma de las dos anteriores.

En la Figura 5.8 se muestran dos lamelas en contacto con sus espaciados y el ejemplo de unas difracciones SAXS:

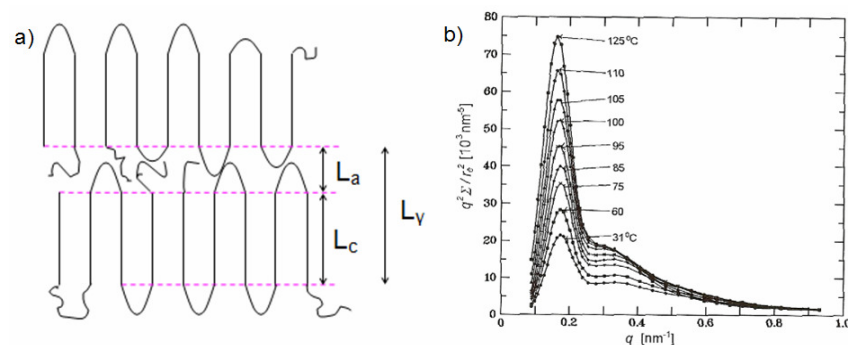


Figura 5.8 Esquema de dos lamelas (a). Difracciones SAXS del PE a distintas temperaturas. Los máximos de intensidad se pueden relacionar con espaciados interlamelares (b) [24]



En la Figura 5.9, las gráficas superiores indican la diferencia de densidad electrónica entre la parte cristalina, de elevada densidad electrónica, y las partes amorfas, de baja densidad electrónica. Las gráficas inferiores representan las funciones de correlación de los datos de densidad electrónica.

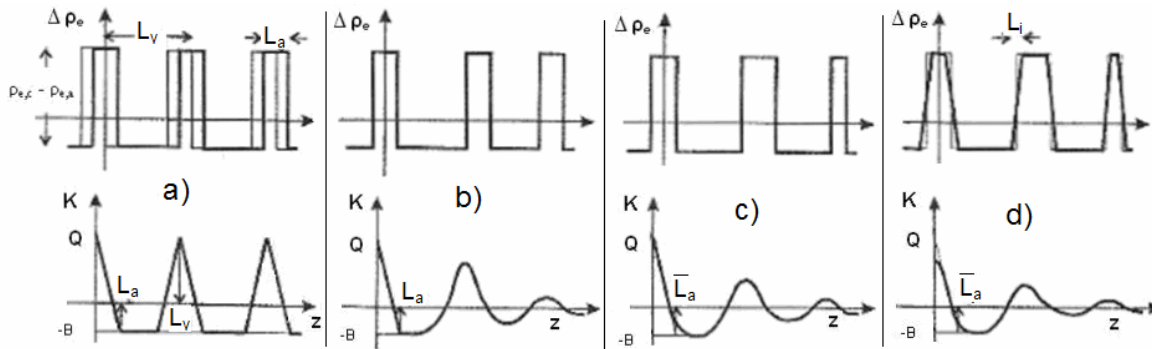


Figura 5.9 Densidades electrónicas (gráficas superiores) y funciones de correlación (gráficas inferiores) para un sistema representativo de un polímero semicristalino [24].

Observando la Figura 5.9, cuando el sistema está perfectamente ordenado (a), con todas las lamelas de igual espesor y mismo espaciado interlamelar, la función de correlación tiene una forma en dientes de sierra cuyos picos identifican muy claramente los espaciados. Si los espaciados intercristalinos no son constantes (b) la función de correlación presenta únicamente un primer tramo lineal que permite identificar fácilmente la distancia amorfa intralamelar, L_a , posteriormente la función da lugar a una serie de máximos y mínimos de intensidad decreciente y cuyo número depende de las dimensiones totales del dominio cristalino. El primer máximo de esta función sigue permitiendo determinar el espesor interlamelar, L_v . Cuando el espesor de las lamelas no es constante (c), hay que extrapolar el primer descenso de la función de correlación para conseguir un valor medio de L_a . Finalmente, si las interfases de las lamelas son difusas (d), se pierde enseguida la linealidad por lo que la función de correlación presenta ya en su origen una curvatura.



5.3. Birrefringencia: luz polarizada

Un polarizador es un material que solo deja pasar la luz cuyo campo magnético vibra en un plano determinado. Como se puede ver en la Figura 5.10, la luz puede atravesar dos polarizadores paralelos, pero no dos polarizadores cruzados:

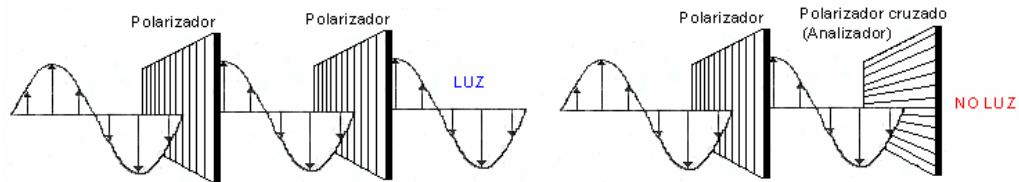


Figura 5.10 Luz polarizada

Dos radiaciones radialmente polarizadas a 90° y en fase se combinan para producir una radiación linealmente polarizada a 45° , como se observa en la Figura 5.11 a). Si las dos radiaciones presentan un desfase de 90° producen una radiación polarizada circularmente, en la que el plano de polarización va girando, como se refleja en la Figura 5.11 b). Si el desfase es intermedio, se produce una radiación elípticamente polarizada.

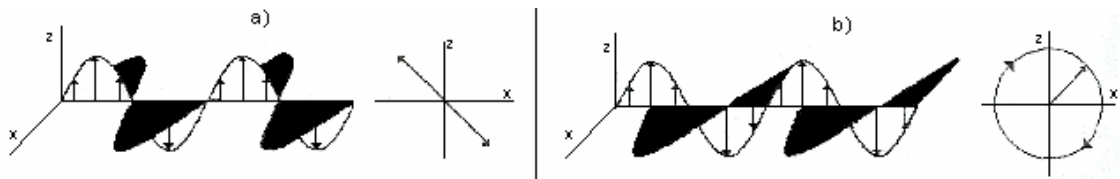


Figura 5.11 Radiación polarizada linealmente (a) y circularmente (b)

La luz linealmente polarizada que incide sobre un material anisotrópico (es decir con propiedades que dependen de la dirección) puede descomponerse en dos componentes perpendiculares, uno que atraviesa el material más rápidamente (rayo ordinario) y otro que viaja más lento (rayo extraordinario). La diferencia de los índices de refracción del rayo ordinario y extraordinario define la birrefringencia del material, $\Delta n = n_e - n_o$. El índice de refracción en un plano es proporcional a la velocidad de propagación de la onda en dicho plano.

Al salir de la muestra, las ondas ordinaria y extraordinaria tendrán un desfase que dependerá de la birrefringencia y del espesor de la muestra. Así, como se ha comentado, al salir del material la luz estará polarizada elípticamente.

Si se sitúa un material birrefringente entre dos polarizadores cruzados de forma que el primer polarizador sea paralelo a la dirección ordinaria o extraordinaria del material birrefringente, la luz que atraviese el material no podrá descomponerse en dos



componentes, no estará elípticamente polarizada, y no podrá atravesar el polarizador cruzado. Si las direcciones de ambos polarizadores forman un ángulo respecto a las direcciones ordinarias y extraordinarias, la luz se descompondrá en las dos direcciones y se formará una radiación elípticamente polarizada que tendrá algún componente capaz de atravesar el segundo polarizador (analizador). Esta técnica nos permite determinar y estudiar la birrefringencia y, por tanto, las propiedades anisotrópicas de un material.

5.4. Calorimetría diferencial de barrido de potencia compensada (DSC)

En este método de análisis las muestras son estudiadas en dos hornos diferentes, separados y aislados térmicamente. En uno de estos hornos, se coloca la muestra y en otro la referencia. La referencia no puede tener ninguna transición térmica en la zona de estudio. Esta técnica no da una medida absoluta por lo que se requiere efectuar una calibración de temperatura como de entalpía con sustancias de referencia.

Las temperaturas en ambos hornos son medidas con termómetros basados en sensores de platino. Se aporta el flujo de calor necesario en los hornos para mantener la temperatura idéntica en ambos.

El flujo de calor del horno de referencia, ϕ_0 , ecuación y del horno de la muestra, ϕ , vienen dados por la ecuación (Ec. 5.5) y la ecuación (Ec. 5.6) respectivamente:

$$\phi_0 = m_0 \cdot c_{p,0} \frac{dT}{dt} \quad (\text{Ec. 5.5})$$

$$\phi = m \cdot c_p \frac{dT}{dt} \quad (\text{Ec. 5.6})$$

m_0 : masa de referencia (conocida)

$c_{p,0}$: capacidad calorífica de la referencia (conocida)

m : masa de muestra (conocida)

c_p : capacidad calorífica de la muestra (desconocida)

En los dos hornos, el calentamiento o enfriamiento es idéntico (dT/dt). Así, se puede obtener la c_p de la muestra en la ecuación (Ec. 5.8) desarrollando la ecuación (Ec. 5.7):

$$\frac{\phi}{\phi_0} = \frac{m \cdot c_p \cdot dT/dt}{m_0 \cdot c_{p,0} \cdot dT/dt} = \frac{m \cdot c_p}{m_0 \cdot c_{p,0}} \quad (\text{Ec. 5.7})$$



$$c_p = c_{p,0} \cdot \frac{m_0 \cdot \phi}{m \cdot \phi_0} \quad (\text{Ec. 5.8})$$

Las curvas calorimétricas representan la variación de la capacidad calorífica de la muestra o la variación del flujo entre los dos hornos respecto de la temperatura.

A la temperatura de transición vítrea, de segundo orden, hay un cambio brusco de la capacidad calorífica pero no hay un calor latente asociado.

En el estado fundido o de sólido amorfo las cadenas se encuentran desordenadas estadísticamente y todas las conformaciones son posibles. Así, el estado energético no es el mínimo. En cambio, en el estado cristalino las cadenas adoptan conformación de mínimo energético, excepto en los pliegues de las lamelas donde se pierde energía. Consecuentemente, en el estado fundido o de sólido amorfo hay más energía que en el sólido cristalino.

El proceso de fusión, de primer orden, se caracteriza por un pico endotérmico porque en el estado final, el fundido, hay más energía que en el inicial, el cristalino. El proceso de cristalización, también de primer orden, se caracteriza por un pico exotérmico porque el estado final es menos energético que el inicial, de sólido amorfo.

En la Figura 5.12 se muestra un ejemplo de calorimetría correspondiente a un polímero semicristalino de un calentamiento desde temperatura ambiente. Al inicio del calentamiento el polímero no está cristalizado y sufre una cristalización en frío antes de fundir.

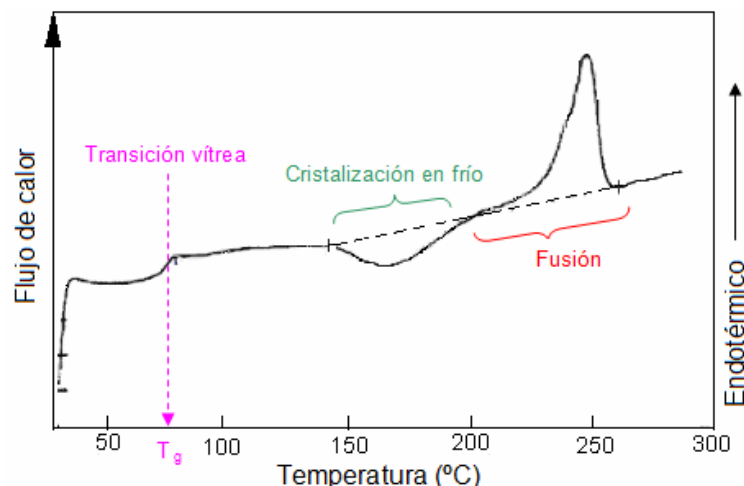


Figura 5.12 Curva calorimétrica de un calentamiento desde temperatura ambiente de un polímero semicristalino



6. Estudio no isotérmico de difracción de rayos X

6.1. Instrumentación y metodología

La adquisición de los perfiles SAXS/WAXD se realizó de forma simultánea durante experimentos no isotérmicos de calentamiento y de cristalización desde el estado fundido en la línea BM16 del *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) de Grenoble. Mediante un monocromador se seleccionó la longitud de onda a la que se llevaron a cabo los estudios ($0,098 \text{ nm}^{-1}$). Las muestras se introdujeron en capilares ($0,5 \text{ mm}$ de diámetro) que se dispusieron después en una platina *Linkam* con control de temperatura.

Los experimentos se realizaron siguiendo el protocolo descrito en la Tabla 6.1 que también será posteriormente utilizado en los estudios no isotérmicos mediante DSC, a velocidades de calentamiento y de enfriamiento de $8, 10, 12, 15$ y $20 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$, siendo el tiempo de adquisición de datos de 12 s .

El detector SAXS es una cámara marCCD de *x-Ray Research GmbH*, con una superficie activa de 165 mm de diámetro y 2048×2048 píxeles que se calibró utilizando varios órdenes de difracción del behenato de plata. El detector WAXD es una cámara CCD PI SCX90-1300 de *Roper Scientific* con una superficie activa de $65 \times 65 \text{ mm}^2$ y 1242×1152 píxeles que fue calibrado con las diferentes difracciones de una muestra estándar de alúmina (Al_2O_3).

Los perfiles de difracción se normalizaron a la intensidad del haz y se corrigieron considerando el perfil del capilar vacío. La deconvolución de los perfiles WAXD se realizó con el programa PeakFit V4 de *Jandel Scientific Software* utilizando una función matemática conocida como “*Gaussian and Lorentzian area*”. El cálculo de la función de correlación y de los parámetros correspondientes de la difracción SAXS se llevó a cabo mediante el programa CORFUNC, desarrollado por *Collaborative Computational Project 13 for Fibre Diffraction/Non-Crystalline Diffraction*, CCP13.

Se han estudiado los cambios en los parámetros morfológicos ocurridos tanto durante el proceso de calentamiento de la muestra obtenida directamente de la polimerización como de su cristalización desde el estado fundido en condiciones no isotérmicas, mediante experimentos simultáneos en resolución temporal de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) y de difracción (WAXD), utilizando como fuente la radiación sincrotrón. Los diagramas de difracción de rayos X están definidos en lo que se denomina espacio recíproco puesto que en él las distancias cortas (ángulos de difracción pequeños) representan espaciados grandes en la estructura de acuerdo con la ley de Bragg y, al



revés, distancias largas en el espacio recíproco (ángulos de difracción elevados) identifican espaciados reducidos en la estructura.

Ciclo	Proceso	Descripción
1	Calentamiento	Calentamiento desde T_{amb} hasta 272°C a la velocidad deseada
2		Isoterma a 272 °C durante 3 min
3	Cristalización no isoterma	Enfriamiento a la velocidad deseada

Tabla 6.1 Protocolo de calentamientos y enfriamientos para las difracciones SAXS y WAXD

6.2. Estudio WAXD del calentamiento de una muestra procedente de síntesis

El estudio del calentamiento se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X a ángulos grandes (WAXD: *Wide Angle X-Ray Diffraction*). No se han registrado, en este caso, diagramas a bajo ángulo debido a la dispersión propia de la muestra en forma de polvo que enmascara la información correspondiente a los espaciados lamelares. Así, en el estudio del calentamiento solo nos hemos centrado en los cambios que pueden tener lugar en la estructura cristalina por efecto de la temperatura. Éstos son a nivel de la celdilla unitaria, por lo que pueden identificarse mediante el registro de diagramas WAXD.

Los procesos de calentamiento del nylon 5,6 se han efectuado a distintas velocidades (8, 12, 15 y 20 °C/min) para verificar si éstas tenían influencia en la transiciones polimórficas. En la Figura 6.1 se observan los resultados obtenidos, donde la intensidad se mide en unidades alternativas [u.a.]:

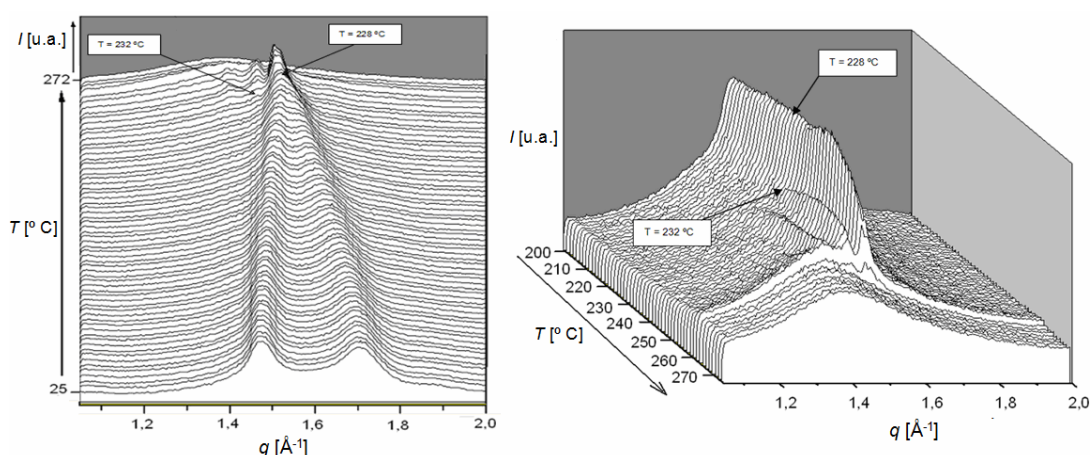


Figura 6.1 Perfiles densitométricos que muestran la intensidad de difracción de rayos X a ángulos elevados (WAXD) en función del vector de dispersión, q , a distintas temperaturas durante el calentamiento a 8°C/min desde 25 hasta 272°C (a) y desde 200 a 272 °C (b).



Al principio de la experiencia, el nylon 5,6 presenta una estructura con dos reflexiones de intensidad muy elevada que corresponden a espaciados de 4,34 y 3,74 Å y un pico de menor intensidad a 3,38 Å. Estas reflexiones fueron en su momento interpretadas en base a una estructura peculiar basada en la formación de enlaces por puentes de hidrógeno según dos direcciones. El material presenta también halos amorfos de elevada intensidad dado el relativamente reducido grado de cristalinidad de la muestra. Los halos amorfos muestran máximos de intensidad que indican unas distancias promedio características que existen entre los átomos de la muestra desordenada. En la Figura 6.2 se observan claramente las reflexiones cristalinas de Bragg y los halos amorfos después de efectuar el proceso de deconvolución:

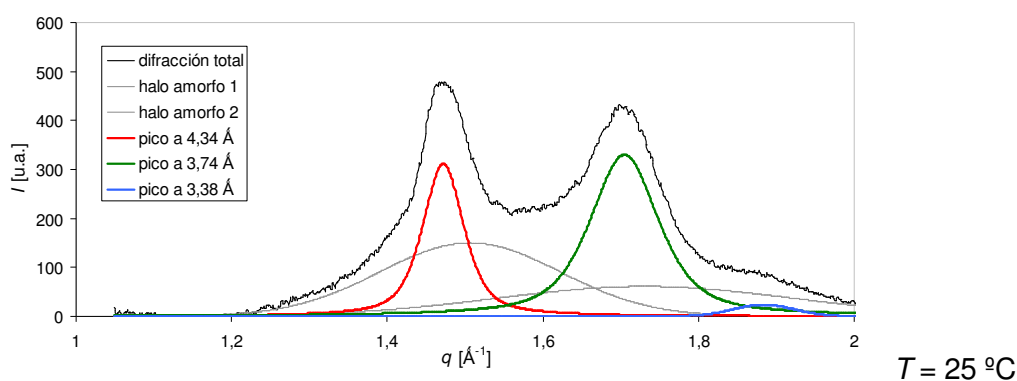


Figura 6.2 Perfil densitométrico del polímero obtenido directamente de síntesis. El halo amorfo es completamente asimétrico y se ha tratado matemáticamente como 2 halos distintos.

Al ir calentando la muestra se observa como las dos reflexiones más intensas se van acercando hasta unirse en un único pico a 4,19 Å que es indicativo de un empaquetamiento pseudo hexagonal, como se puede ver en la Figura 6.3. Este proceso corresponde a la denominada *transición de Brill*, siendo la temperatura de Brill, 228 °C, aquella en la que el empaquetamiento deviene pseudo hexagonal.

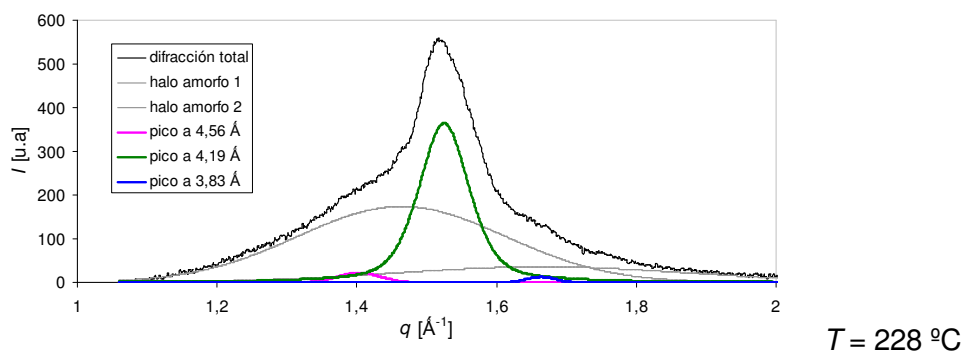


Figura 6.3 Perfil densitométrico (WAXD) correspondiente al preciso instante en el que se juntan las dos reflexiones más intensas. La temperatura (228 °C) corresponde a la denominada temperatura de Brill.



Al seguir calentando la muestra, el diagrama de difracción muestra la aparición de nuevos picos de baja intensidad y a espaciados superiores a 4.19 Å. En general la anchura de los picos (inclusive el observado a 4.19 Å) disminuye indicando un aumento de orden cristalino o un aumento de la dimensión de los dominios cristalinos de acuerdo con la ley de Scherrer (página 39). En la Figura 6.4 se muestra el perfil obtenido justo antes de iniciar el proceso de fusión (es decir cuando la intensidad de los picos es máxima) y su correspondiente deconvolución. Se observan los dos halos amorfos ya indicados y reflexiones cristalinas muy bien definidas que se asignan a espaciados de 4,57 Å, 4,37 Å, 4,26 Å, 4,22 Å, 4,13 Å, 3,91 Å, y 3,69 Å. Estas reflexiones pueden indexarse según una nueva celdilla monoclinica de dimensiones: $a = 5.51$ Å, $b = 8.46$ Å, c (eje de cadena) = 31.33 Å, y $\beta = 112.6^\circ$. En el perfil mostrado en la Figura 6.1 (b) se observa también que la intensidad de la reflexión a 4.19 Å aumenta justo antes de iniciar la fusión como consecuencia de la disminución en la anchura del pico.

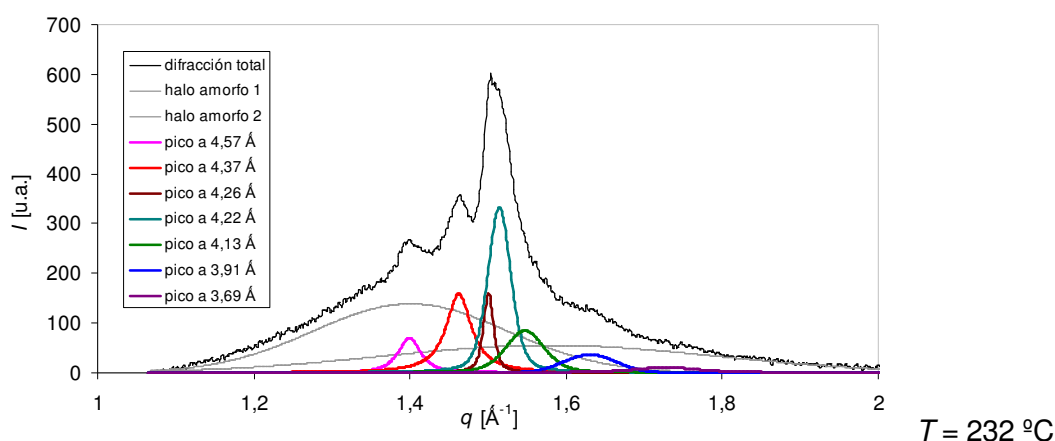


Figura 6.4 Perfil densitométrico del nylon 5,6 de la nueva estructura ordenada a alta temperatura (232° C) posterior a la estructura de Brill

En las últimas etapas del proceso de calentamiento de la muestra, la intensidad de las reflexiones de Bragg empieza a disminuir dando lugar únicamente al halo asimétrico característico de la fase amorfa e indicativo de que el polímero ha completado su proceso de fusión.

La transición de Brill, en donde se unen las dos reflexiones ecuatoriales, puede observarse claramente en la Figura 6.1 de la página 45. Se aprecia también la aparición de las nuevas reflexiones justo antes de llegar a la fusión. Se ha estudiado también si la temperatura de la transición de Brill depende de la velocidad de calentamiento como ocurre por ejemplo en el nylon 6,6.

En la Figura 6.5 se muestra la evolución de los espaciados correspondientes a las dos reflexiones más intensas (4,34 y 3,74 Å) para todas las velocidades estudiadas.



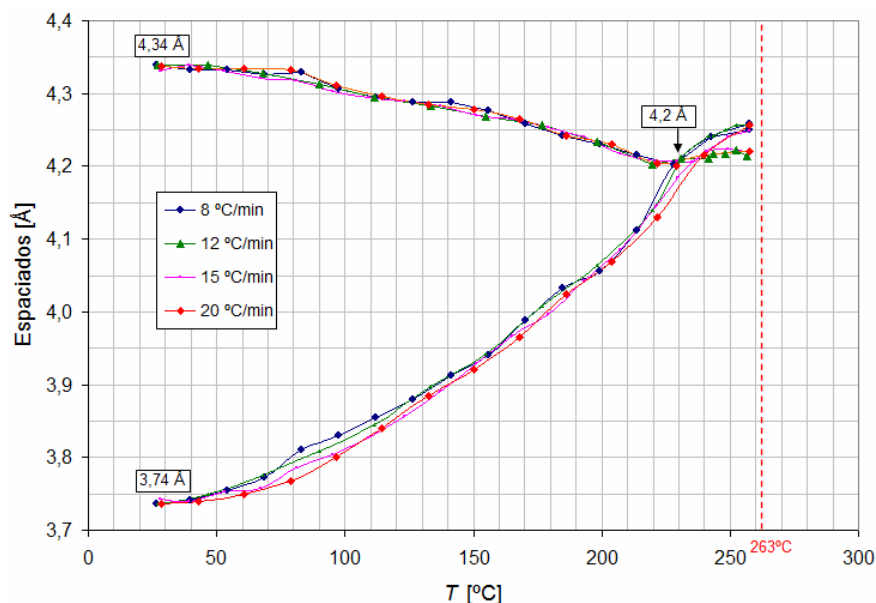


Figura 6.5 Transición de Brill en los calentamientos desde el polímero de síntesis

Se puede apreciar como la evolución es en todos los casos muy parecida. La temperatura de Brill aumenta ligeramente con la velocidad de calentamiento, correspondiendo a unos 229 °C para 8 °C/min y 234 °C para 20 °C/min. El espaciado característico observado a la temperatura de Brill es en todos los caso cercano a unos 4,2 Å. Al incrementar la velocidad de calentamiento, las cadenas moleculares no tienen el tiempo de respuesta suficiente para acabarse de reordenar por lo que la transición se observa a una temperatura ligeramente superior. La temperatura a la cual finaliza la fusión es muy similar para todos los calentamientos y resulta cercana a unos 263 °C.

6.3. Estudio de la cristalización en caliente (enfriamiento desde el fundido)

El estudio de la cristalización en caliente se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X a ángulos elevados, WAXD, y bajos, SAXS. Éstos han podido recogerse simultáneamente en la línea BM 16 de Grenoble debido al diseño especial de sus cámaras de difracción. La difracción WAXD permite obtener datos a nivel de celdilla unitaria de las estructuras que se forman, es decir, refleja la conformación molecular y el empaquetamiento entre las cadenas poliméricas. En cambio, la dispersión SAXS registra los datos a unas dimensiones que se corresponden con los organizaciones supramoleculares (lamelas cristalinas).

Se ha estudiado la cristalización en caliente que se produce al enfriar el polímero desde el estado fundido a velocidades constantes de 8, 12, 15 y 20°C/min.



6.3.1. Estudio WAXD: Wide angle X-ray Diffraction

En la Figura 6.6 se muestra un ejemplo de los resultados obtenidos:

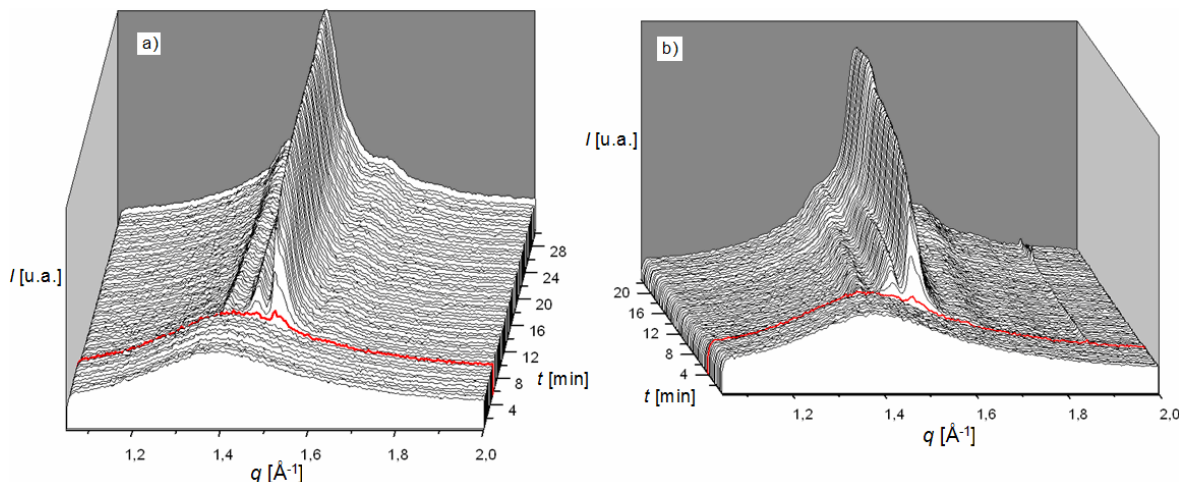


Figura 6.6 Perfiles densitométricos que muestran la intensidad de difracción de rayos X (WAXD) respecto al vector de dispersión, q , y a distintos tiempos durante el enfriamiento a 8°C/min (a) y 12°C/min (b).

Los primeros perfiles corresponden al polímero fundido y por tanto muestran el halo amorfo asimétrico comentado anteriormente. En este estado, las cadenas del polímero con una conformación en ovillo estadístico se encuentran enmarañadas entre sí.

Pasado un tiempo (casi 6 minutos para 8°C/min y 4 minutos para 12°C/min tal como muestran los perfiles marcados en rojo en la Figura 6.6) y, por tanto, al bajar la temperatura, se empiezan a formar las reflexiones de Bragg que sobresalen del halo amorfo. La reflexión más intensa corresponde al espaciado de 4,22 Å característico del empaquetamiento pseudo-hexagonal. Adicionalmente se observan las reflexiones correspondientes a los espaciados de 4,57 Å, 4,36 Å, 4,15 Å, 3,90 Å y 3,67 Å indicando que el polímero empieza a cristalizar con la misma estructura observada al final del proceso de calentamiento y apunta hacia un proceso reversible desde el punto de vista estructural.

Los picos siguen siendo muy estrechos sugiriendo la formación de dominios cristalinos de elevadas dimensiones o de una estructura muy ordenada. La Figura 6.7 muestra el perfil WAXD obtenido en el instante donde los picos de alta temperatura muestran su máxima intensidad para el enfriamiento a 8 °C/min:



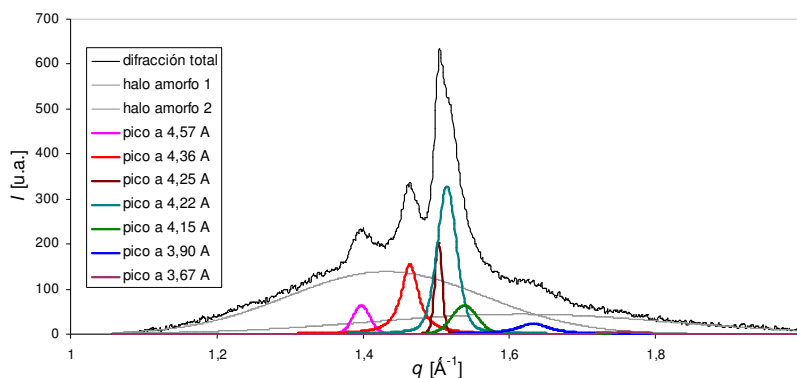


Figura 6.7 Perfil densitométrico del nylon 5,6 obtenido durante el proceso de enfriamiento a 8°C/min y correspondiente al instante en el que los picos de la estructura de alta temperatura presentan su máxima intensidad.

Posteriormente, al bajar más la temperatura, se observa en la Figura 6.8 como el perfil cambia de aspecto. Las reflexiones se vuelven más difusas (aumenta la anchura de los picos) y parecen desaparecer las reflexiones correspondientes a los espaciados más altos o en todo caso modificarse sustancialmente el valor de su espaciado. La deconvolución del perfil obtenido a temperatura ambiente permite apreciar la pareja de reflexiones (4,36 y 3,83 Å) característica de la muestra obtenida directamente de síntesis y una pareja a 4,19 y 4,05 Å característica de la estructura obtenida tras la transición de Brill. Debe por tanto destacarse que la transición de Brill no parece reversible en el caso del nylon 56, aunque existe cierta tendencia a formarse la estructura inicial. Esta observación queda más patente al considerar el aumento de intensidad de la reflexión a 3,83 Å que tiene lugar a medida que la temperatura se reduce. Es decir, la estructura inicial no parece formarse en el enfriamiento como una consecuencia de la reversión de la transición de Brill sino que es consecuencia de la cristalización progresiva del material amorfo procedente del estado fundido.

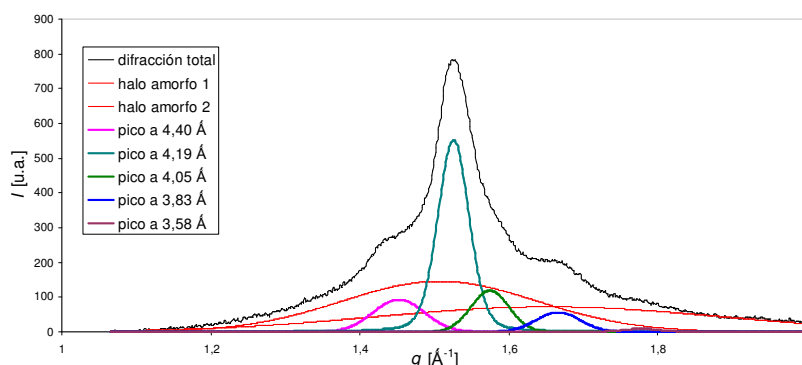


Figura 6.8 Perfil densitométrico WAXD del nylon 5,6 al final del enfriamiento desde el estado fundido a una velocidad de 8°C/min



Las posibles transiciones que tienen lugar durante el enfriamiento pueden apreciarse de una forma muy simple si se grafica la intensidad del pico que aparece a 4.22 \AA respecto al tiempo de experiencia tal y como ilustra la Figura 6.9.

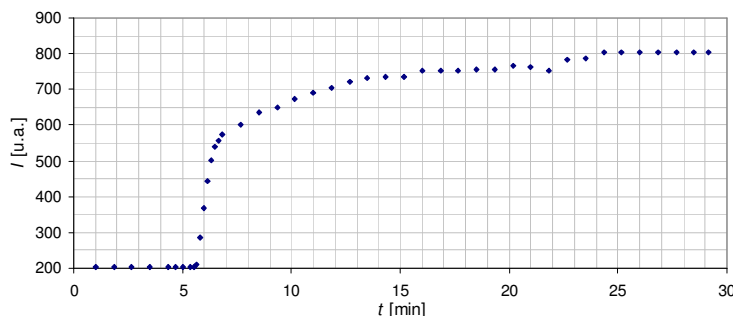


Figura 6.9 Evolución del pico de máxima intensidad durante el enfriamiento efectuado a una velocidad de $8^\circ\text{C}/\text{min}$.

Cuando el polímero está fundido la intensidad corresponde al valor del halo amorfo para ese ángulo de difracción. Al cabo de 5,5 minutos, el polímero empieza a cristalizar y la intensidad aumenta primero de una forma muy pronunciada hasta transcurrir unos 7 minutos y luego más levemente hasta llegar a los 15 minutos, momento en que puede considerarse que finaliza el proceso de cristalización (primaria + secundaria). La intensidad se mantiene constante en el periodo entre 15 y 20 minutos, pero posteriormente a los 20 minutos (temperatura de 113°C) aumenta ligeramente de nuevo.

Esta ganancia de intensidad se debe a la transformación de la estructura peculiar observada a alta temperatura a la estructura formada en el calentamiento tras la transición de Brill. En concreto, las reflexiones a $4,25 \text{ \AA}$ y $4,22 \text{ \AA}$ se unen formando el pico único a $4,19 \text{ \AA}$ como se muestra en la Figura 6.5. No se considera por tanto que el último aumento de intensidad represente un incremento de cristalinidad.

A modo de resumen, en la Figura 6.10 se observan todos los perfiles WAXD característicos del calentamiento (a la izquierda) y el enfriamiento (a la derecha). El polímero obtenido directamente de síntesis tiene dos reflexiones de intensidad muy elevada a $4,34$ y $3,74 \text{ \AA}$. Éstos al calentar la muestra se van acercando paulatinamente hasta llegar a la temperatura de Brill donde llegan a juntarse. Al seguir calentando, aparece una estructura cristalina distinta con picos muy marcados y estrechos. Si se sigue calentando la muestra, en poco tiempo se alcanza la fusión dando lugar sólo al halo amorfo. Al enfriar la muestra fundida, aparece la misma estructura cristalina que al final del calentamiento caracterizada por la presencia de varios picos muy definidos. Al seguir enfriando, los picos de menor intensidad se van juntando y van formando un perfil similar al obtenido tras la transición de Brill en el calentamiento, es decir existe un pico mayoritario indicativo del empaquetamiento



pseudohexagonal. Al seguir enfriando no se consigue revertir completamente la transición de Brill puesto que únicamente se observan indicios de las reflexiones propias de la estructura inicial. Es importante resaltar que éstos parecen formarse ya en los primeros instantes de la cristalización aunque su proporción va aumentando progresivamente durante el enfriamiento.

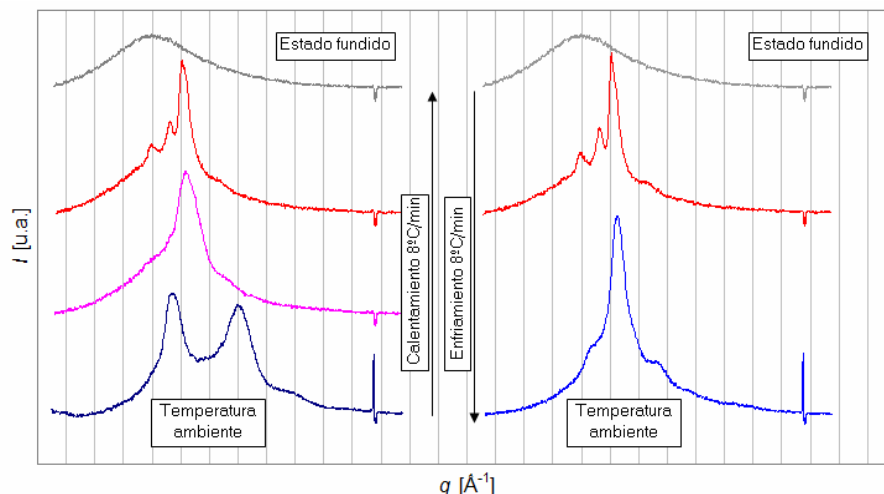


Figura 6.10 Perfiles característicos de difracción obtenidos durante el calentamiento (izquierda) y durante la cristalización en caliente (derecha) del nylon 5,6

Los datos de sincrotrón pueden interpretarse mejor con ayuda de diagramas de difracción de fibra registrados en cámaras convencionales (largos tiempos de exposición). Aunque en este caso, no puede evidentemente seguirse el proceso de forma dinámica, si que pueden obtenerse diagramas a temperaturas discretas. El registro fotográfico permite obtener una imagen bidimensional donde se distingue claramente la orientación de las reflexiones (ecuatorial, meridional o fuera del meridiano). De esta forma, puede efectuarse el indexado de las reflexiones y determinar los parámetros de las celdillas unitarias que ya se han indicado anteriormente. Este registro no puede efectuarse en el sincrotrón por una parte al tenerse que modificar la disposición de las cámaras y por otra al no poder efectuar el vacío entre la muestra y el detector (es decir la dispersión causada por el aire enmascara completamente el correspondiente diagrama de difracción). Los diagramas de difracción obtenidos en cámaras convencionales ya se disponían y habían fundamentado los trabajos anteriores [14] donde se postulaba una estructura peculiar para el nylon 5,6.

En la Figura 6.11 (a) se muestra el diagrama de difracción registrado a temperatura ambiente de una fibra preparada al estirar una muestra fundida y templada posteriormente a 95°C. Un barrido en la dirección ecuatorial muestra dos reflexiones muy intensas que se corresponden con los picos detectados en las experiencias de sincrotrón con muestras en polvo y que aparecen a 4,34 y 3,74 Å (Figura 6.11 (b)). Estas reflexiones han permitido



fundamentar la estructura basada en el establecimiento de dos direcciones de puentes de hidrógeno. En el diagrama bidimensional aparecen también otras reflexiones intensas y con una orientación no meridional (indexadas como $(00l)$) que justifican la estructura monoclinica.

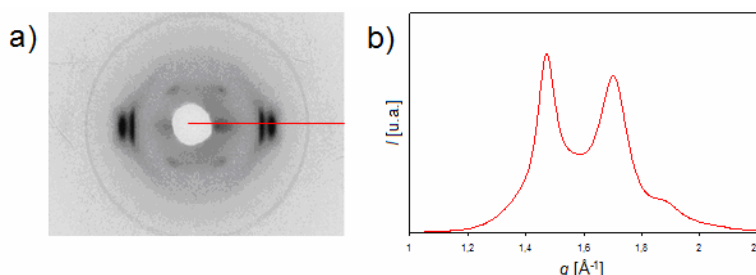


Figura 6.11 Diagramas de difracción de rayos X del nylon 5,6 en forma de fibra (a) y polvo (b) registrados a temperatura ambiente.

En la Figura 6.12 (a) se muestra el diagrama de difracción registrado a 230 °C con la fibra anterior y sometida a tensión. Esta temperatura se corresponde aproximadamente con la de Brill por lo que se detecta una única reflexión ecuatorial ($4,19 \text{ \AA}$) tal y como se apreciaba en la experiencia de sincrotrón (Figura 6.12 (b)). También se observa en la imagen de la derecha que las reflexiones $(00l)$ se acercan pero no llegan a alcanzar una orientación meridional. Este hecho es muy significativo ya que en los nylons convencionales la estructura de Brill se caracteriza por una disposición meridional de estas reflexiones que justifica una celdilla unitaria pseudo hexagonal.

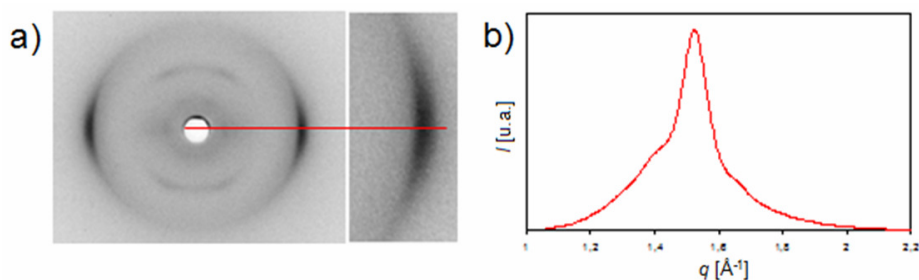


Figura 6.12 Diagramas de difracción de rayos X del nylon 5,6 en forma de fibra (a) y polvo (b) registrados a 230°C.

En la Figura 6.13 (a) se muestra el diagrama de difracción de fibra registrado a 240 °C, se observan muy claramente distintas reflexiones ecuatoriales muy definidas ($4,57 \text{ \AA}$, $4,36 \text{ \AA}$, $4,25 \text{ \AA}$, $4,15 \text{ \AA}$, $3,90 \text{ \AA}$ y $3,67 \text{ \AA}$) que se corresponden con las observadas mediante radiación sincrotrón con muestras en polvo (Figura 6.13 (b)).



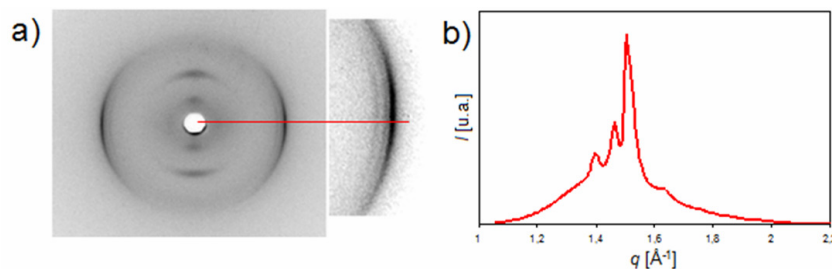


Figura 6.13 Difracciones de rayos X a 240°C posteriores al calentamiento desde temperatura ambiente del nylon 5,6 proveniente de síntesis en forma de fibra (a) y polvo (b).

Las reflexiones observadas han sido fundamentales para poder asignar una celdilla unitaria monoclinica, a pesar de que las reflexiones $00l$, aparecen con una orientación prácticamente meridional. Interpretamos que su naturaleza arqueada y el reducido ángulo de monoclinicidad provocan un cierto solapamiento que da lugar a esta aparente orientación meridional.

Finalmente se muestra el diagrama de difracción de fibra a temperatura ambiente después de efectuar el enfriamiento desde la temperatura anterior de 240 °C (Figura 6.14, izquierda).

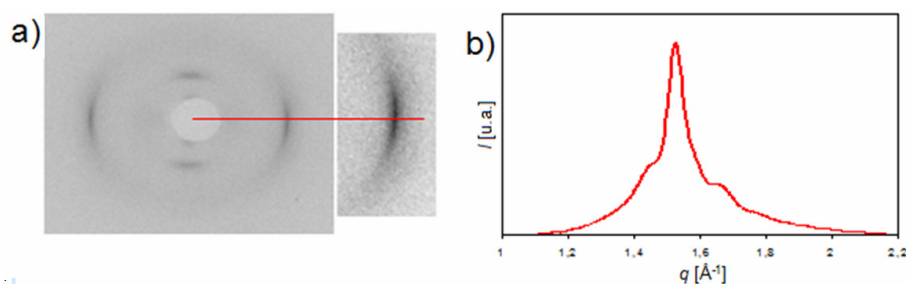


Figura 6.14 Difracciones de rayos X del nylon 5,6 en forma de fibra (a) y polvo (b) a temperatura ambiente al enfriar desde 240 °C

Se detecta claramente una reflexión ecuatorial muy intensa a $4,19 \text{ \AA}$ que se corresponde con la observada tras la transición de Brill. Las reflexiones $00l$ siguen presentando una dudosa orientación meridional. Debe destacarse que las dos reflexiones iniciales a $4,34$ y $3,74 \text{ \AA}$ no se llegan a apreciar por lo que no se produce una reversión de la estructura de Brill al enfriar. Si se observa con detenimiento el diagrama de difracción se intuyen, sin embargo, unas reflexiones muy débiles y difusas que se corresponden con las detectadas mediante radiación sincrotrón con muestras en polvo (Figura 6.14, derecha).

Como se ha comentado anteriormente, se pueden descomponer los espectros de difracción de rayos X en reflexiones cristalinas de Bragg y halos amorfos. Si se determina la intensidad total asociada a las reflexiones cristalinas, $I_{c,i}$ y la intensidad de los halos



amorfos, $I_{a,j}$ se puede calcular el grado de cristalinidad absoluto del polímero, ω_c , mediante la ecuación (Ec. 6.1):

$$\omega_c = \frac{\sum_1^n I_{c,i}}{\sum_1^n I_{c,i} + \sum_1^n I_{a,j}} \quad (\text{Ec. 6.1})$$

La deconvolución se ha realizado con el programa PeakFit V4 que mide el valor de la amplitud de cada pico. Así, se pueden seguir todas las experiencias de enfriamiento y ver la evolución de la cristalinidad con el tiempo. La Figura 6.15 muestra el tratamiento efectuado para el difractograma adquirido a una velocidad determinada y a un tiempo representativo donde se obtiene un cristalinidad absoluta de 16%.

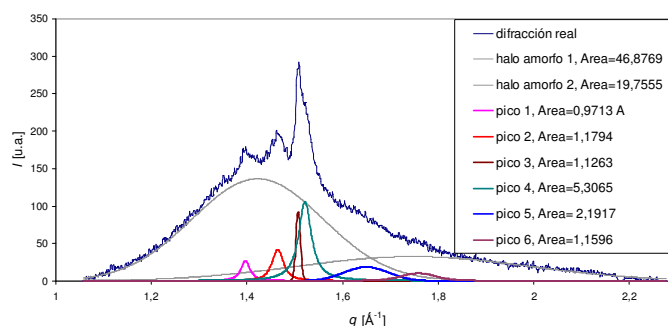


Figura 6.15 Deconvolución del difractograma obtenido en el enfriamiento a 15°C/min a 3,3 minutos desde el inicio del proceso

La evolución de la cristalinidad obtenida por WAXD para las diferentes velocidades de enfriamiento ensayadas se muestra en la Figura 6.16:

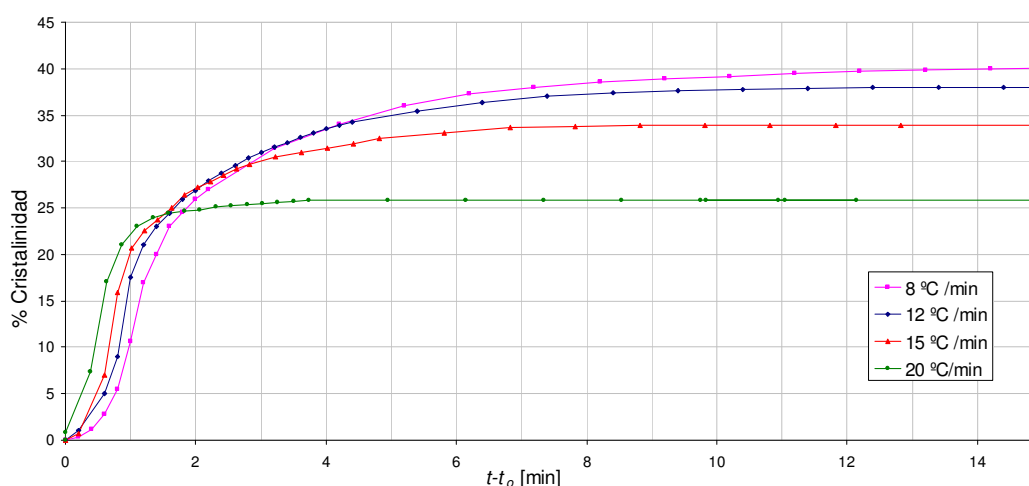


Figura 6.16 Evolución de la cristalinidad durante la cristalización no isotérmica con el tiempo de cristalización a las velocidades de enfriamiento ensayadas



Se observa que la cristalinidad depende de la velocidad de enfriamiento. En concreto, se han determinado unos valores de cristalinidad entre el 40 % y el 26 % cuando la velocidad de enfriamiento varía respectivamente desde 8 °C/min hasta 20 °C/min. Además, los perfiles muestran una gran diferencia en el tiempo requerido para alcanzar la máxima cristalinidad. Dicho tiempo oscila entre los 4 minutos necesarios en la máxima velocidad, 20°C/min, y 13 minutos para la mínima velocidad de enfriamiento, 8°C/min.

6.3.2. SAXS: Small Angle X-Ray Scattering

En este proyecto, se ha utilizado la función de correlación normalizada, $\gamma(r)$ descrita en la ecuación (Ec.6.2), que corresponde a la *transformada de Fourier* del perfil SAXS tras aplicar la corrección de Lorentz (Iq^2 vs q). El programa informático utilizado ha sido el CORFUNC.

$$\gamma(r) = \frac{\int_0^{\infty} q^2 \cdot I(q) \cdot \cos(qr) dq}{\int_0^{\infty} q^2 \cdot I(q) dq} \quad (\text{Ec. 6.2})$$

Donde q es el vector de dispersión descrito en la ecuación (Ec. 5.3) y $I(q)$ es la intensidad de dispersión para cada valor de q . Las integraciones deben calcularse en el rango $0 < q < \infty$. Así, es necesario extrapolar la intensidad de dispersión a valores altos y bajos de q , ya que los datos experimentales se han recogido en un rango limitado.

La extrapolación a valores bajos se ha llevado a cabo empleando el modelo de Vonk, que asume un perfil de la intensidad de dispersión definido a través de la ecuación (Ec. 6.3), donde H_1 y H_2 son constantes empíricas:

$$I(q) = H_1 - H_2 \cdot q^2 \quad (\text{Ec. 6.3})$$

La extrapolación a valores altos del vector de dispersión, q , se ha realizado utilizando la ley de Porod descrita en la ecuación (Ec. 6.4), donde K es la constante de Porod y I_b la intensidad de “background”:

$$I(q) = I_b(q) + \frac{K}{q^4} \quad (\text{Ec. 6.4})$$

Una magnitud relevante en el análisis de un experimento SAXS es la invariante, que corresponde al denominador de la función de correlación y que se representa por Q en la ecuación (Ec. 6.5):



$$Q = \int_0^{\infty} q^2 \cdot I(q) \cdot dq \quad (\text{Ec. 6.5})$$

Las velocidades estudiadas para la difracción SAXS son las mismas que para WAXD porque son experimentos realizados simultáneamente para poder correlacionar la formación de la lamela cristalina y el ordenamiento de las cadenas moleculares dando lugar a las celdillas unitarias.

En la Figura 6.17 se muestran los resultados obtenidos durante la cristalización a dos velocidades de enfriamiento representativas. En el proceso de enfriamiento se observa claramente como en los trazados densitométricos aparece una reflexión muy ancha que es indicativa de la formación de entidades cristalinas lamelares. Cuando se compara la evolución en SAXS y en WAXD se observa que el pico correspondiente a las lamelas cristalinas aparece en el mismo instante, casi 6 minutos para 8°C/min y 4 minutos para 12°C/min en rojo en la Figura 6.17, (o la misma temperatura) en que lo hacen las reflexiones de Bragg por lo que puede inferirse que la cristalización tiene lugar mediante un mecanismo de nucleación y crecimiento.

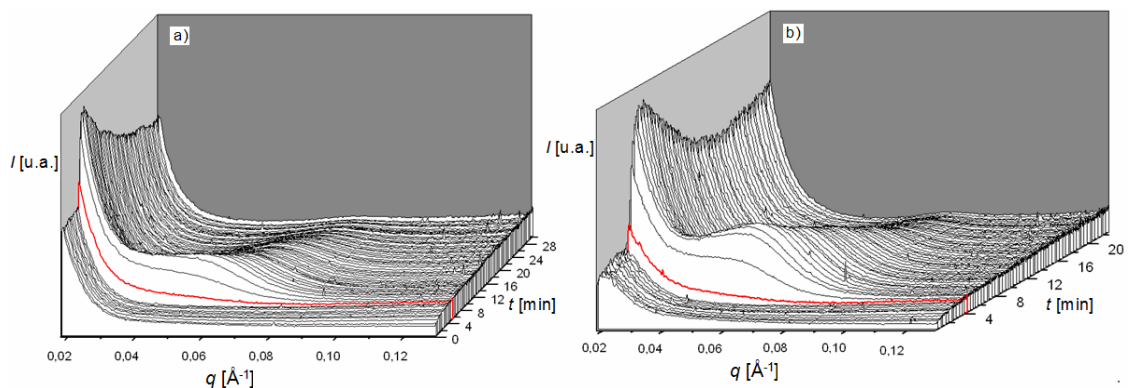


Figura 6.17 Perfiles densitométricos que muestran la intensidad de difracción de rayos X (SAXS) en función del vector de dispersión, q , y a distintos tiempos durante enfriamientos realizados a 8°C/min (a) y 12°C/min (b)

En el proceso de enfriamiento se observa claramente como en los trazados densitométricos aparece una reflexión muy ancha que es indicativa de la formación de entidades cristalinas lamelares (Figura 6.17). Cuando se compara la evolución en SAXS y en WAXD se observa que el pico correspondiente a las lamelas cristalinas aparece en el mismo instante, casi 6 minutos para 8°C/min y 4 minutos para 12°C/min en rojo en la Figura 6.17, (o la misma temperatura) en que lo hacen las reflexiones de Bragg por lo que puede inferirse que la cristalización tiene lugar mediante un mecanismo de nucleación y crecimiento.



Se observa además un comportamiento peculiar en la evolución del pico de SAXS. El pico aumenta evidentemente de intensidad en el proceso de cristalización pero, posteriormente, al llegar a cierta temperatura empieza a decrecer hasta desaparecer completamente

En la difracción SAXS, la intensidad de una reflexión debe relacionarse con la diferencia entre las densidades electrónicas de las fases involucradas (amorfa y cristalina) además de la proporción existente de las mismas. En el proceso de cristalización, se forma la fase cristalina que es más compacta que la amorfa al estar el material más ordenado. Existe por tanto una diferencia de densidades apreciable entre las dos fases que da lugar al pico de SAXS. La intensidad del mismo debe aumentar en el proceso de cristalización al hacerlo la proporción de fase cristalina. Normalmente la diferencia entre las densidades cristalinas es constante por lo que el pico se debería mantener con una intensidad constante una vez ha finalizado el proceso de cristalización.

El descenso de intensidad, observado en la cristalización del nylon 5,6, es anómalo y parece indicar que se producen cambios significativos en la fase amorfa al descender la temperatura. En concreto, esta fase se compacta al reducir la temperatura, probablemente como consecuencia de las fuertes interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno que existen igualmente entre las cadenas poliméricas que integran la fase amorfa. En el material fundido o a muy alta temperatura es posible que en la fase amorfa no se produzcan todas las interacciones intermoleculares posibles o que éstas se establezcan con una geometría que no sea óptima y por tanto se genere una fase poco compacta. A baja temperatura decrece la diferencia de densidades electrónicas entre la fases amorfa y cristalina por lo que desaparece el correspondiente pico observado en SAXS. El estudio de los difractogramas en el periodo en que la intensidad SAXS decrece podría dar información sobre la cinética del proceso en el que se produce la compactación de la fase amorfa, mientras que el estudio durante el periodo en que el pico aumenta de intensidad da información sobre el proceso de cristalización. En concreto, el seguimiento de la evolución de la invariante, Q , puede ser de utilidad.

En la Figura 6.18 se representa la invariante normalizada, Q_{norm} descrita en la ecuación (Ec. 6.6), en función del tiempo de cristalización.

$$Q_{norm} = \frac{\int_0^{\infty} q^2 \cdot I(q) \cdot dq}{Q_{max}} \quad (\text{Ec. 6.6})$$



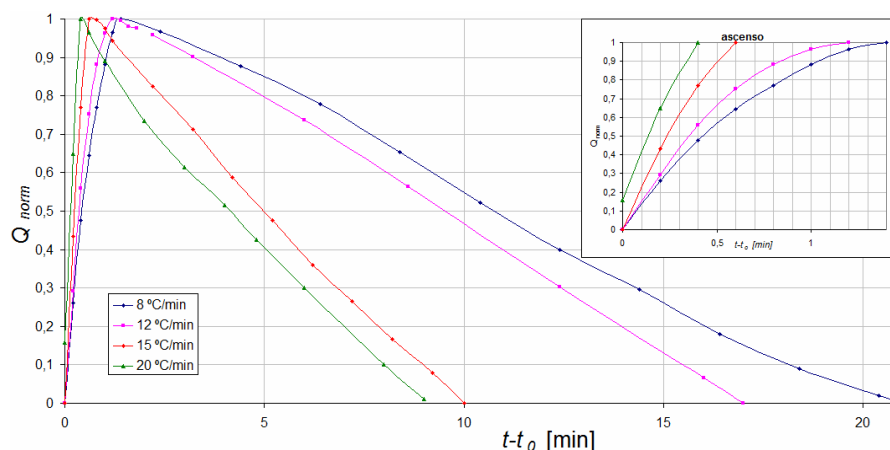


Figura 6.18 Evolución de la invariante normalizada con el tiempo de cristalización. El detalle representa el tramo de ascenso de la invariante normalizada.

El tiempo necesario para que la invariante adquiera su máximo valor o que desaparezca aumenta paulatinamente al disminuir la velocidad de enfriamiento. Estos máximos corresponden a temperaturas de 222, 219, 217 y 209 °C respectivamente para las velocidades de 8, 12, 15 y 20 °C/min.

En la Figura 6.19 (a) se aprecia como se ha ajustado el pico de difracción SAXS corrigiendo la línea base y efectuando las correspondientes extrapolaciones. En la Figura 6.19 (b) se indica como se deducen los parámetros morfológicos a partir de la función de correlación correspondiente a una experiencia y un tiempo dado. La extrapolación del primer tramo lineal hasta la ordenada correspondiente al primer mínimo de la función da el espesor de una de las dos fases involucradas (en este caso debe interpretarse como el espesor de la fase intralamelar amorfa, L_a). El primer máximo corresponde al espaciado interlamelar o *long period*, L_v . El espaciado correspondiente al espesor de la fase cristalina se obtiene lógicamente por diferencia.

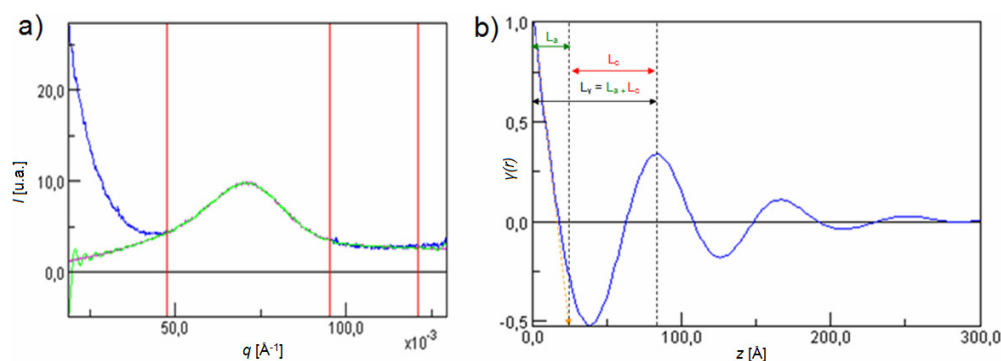


Figura 6.19 Difracción SAXS para el enfriamiento realizado a 12°C/min y después de transcurrir 12,8 minutos desde el momento en el que se aprecia la aparición del pico de SAXS (a). Función de correlación normalizada, $\gamma(r)$, de la difracción SAXS mostrada anteriormente, donde z representa longitud (b).



La forma curva de la función de correlación (Figura 6.19 (b)) es típica de una disposición donde los espaciados correspondientes a las fases amorfas y a las fases cristalinas no son constantes. Las interfases están bastante bien definidas al observar una buena linealidad en el origen de la función. Es importante resaltar que las dimensiones del dominio cristalino son elevadas al poderse detectar un elevado número de máximos y mínimos en la función de correlación.

En la Figura 6.20, se muestra la evolución de los distintos parámetros morfológicos obtenidos para las distintas velocidades de enfriamiento consideradas durante la cristalización en caliente:

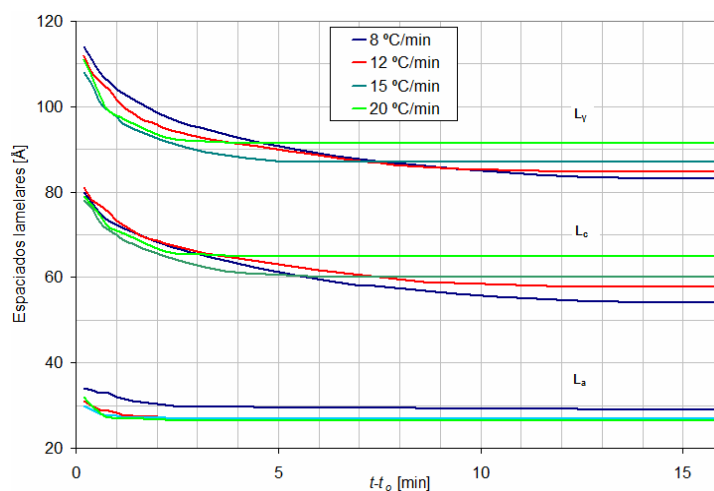


Figura 6.20 Evolución de los parámetros morfológicos para distintas velocidades de enfriamiento

En la Figura 6.21 se muestran los valores inicial y final que se han determinado para estos espaciados durante los distintos procesos de enfriamiento estudiados.

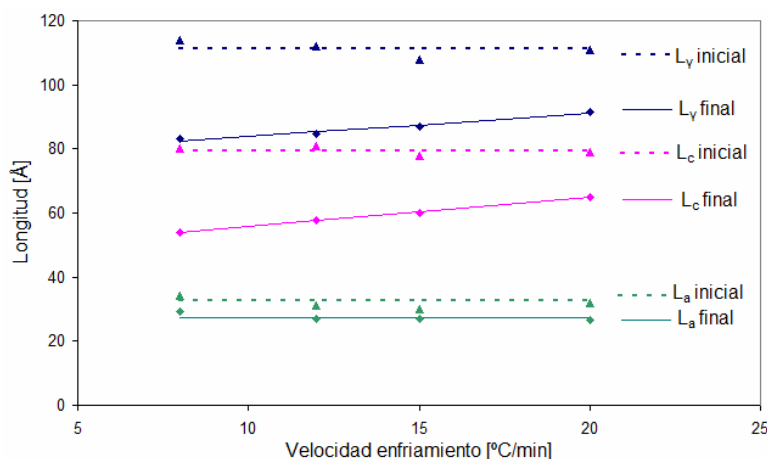


Figura 6.21 Espaciados lamelares determinados al inicio y al final de las cristalizaciones no isotérmicas efectuadas a distintas velocidades de enfriamiento.



En la Figura 6.20 y la Figura 6.21 se observa que los espesores de las fases cristalinas y amorfas al inicio de la cristalización son independientes de la velocidad de enfriamiento. Según la temperatura a que se produzca la cristalización (ésta depende de la velocidad de enfriamiento) podría observarse una variación. En concreto, velocidades altas conducen a una disminución de la temperatura en la que se inicia el proceso de cristalización y por tanto se podría detectar una disminución en el espesor lamelar. Los resultados experimentales, indican que no existe una modificación apreciable debido por una parte al reducido cambio en la temperatura de cristalización y en segundo lugar al hecho de que el espesor lamelar en poliamidas suele venir gobernado por el establecimiento de un número óptimo de puentes de hidrogeno en la dirección de la cadena molecular.

Durante el proceso de cristalización se observa que el espesor de la fase cristalina decrece, hecho que puede interpretarse como un fenómeno de inserción lamelar. Al final del proceso de cristalización existen constricciones geométricas (causadas por la presencia de las lamelas ya formadas) que dan lugar a lamelas de menor espesor. Esta inserción es mucho más importante cuando se reduce la velocidad de enfriamiento tal y como se detecta en la Figura 6.21. El espesor de la capa amorfa intralamelar apenas se modifica aunque se detecta una cierta reorganización de los pliegues en la superficie lamelar (disminución del espesor) entre el inicio y el final del proceso de cristalización. El *long period* final disminuye también durante el proceso de cristalización siendo el efecto más acusado cuando la velocidad de cristalización es lenta debido a la mayor contribución del término correspondiente al espesor de la fase cristalina.

6.3.3. Correlación SAXS-WAXD

En la Figura 6.22 se observa la evolución de los datos obtenidos a partir del tratamiento de las difracciones SAXS y WAXD para una cristalización no isoterma. Se observa que el máximo de la invariante corresponde aproximadamente al momento en que finaliza la cristalización primaria y se inicia la cristalización secundaria. Dicho límite está representado en el gráfico por la línea discontinua amarilla. Los perfiles de difracción SAXS y WAXD están relacionados, como se ha observado en la Figura 6.18, los enfriamientos lentos retrasan el momento en que finaliza la cristalización primaria y también el instante en que el invariante adopta un valor máximo.



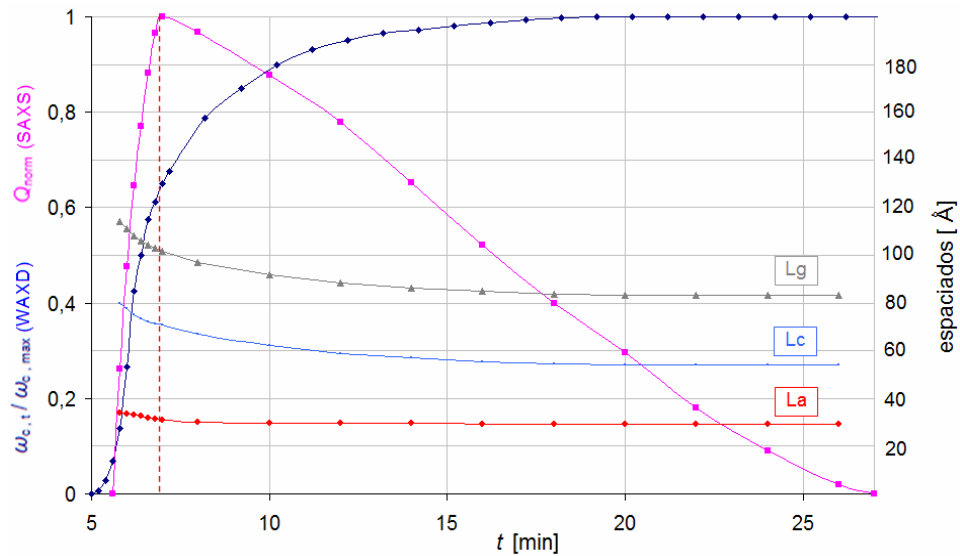


Figura 6.22 Evolución de la invariante normalizada (Q_{norm}) y los distintos espaciados lamelares (L_g , L_c y L_a) y de la cristalinidad normalizada determinada mediante WAXD ($\omega_{c,t} / \omega_{c,max}$) para la cristalización no isoterma que tiene lugar a una velocidad de enfriamiento de $8^\circ\text{C}/\text{min}$

Como se ha comentado anteriormente, los picos de los perfiles SAXS y WAXD aparecen simultáneamente indicando un proceso de cristalización controlado por la nucleación y el crecimiento cristalino, donde se forman las estructuras supramoleculares (lamelas) al mismo tiempo que se organizan las moléculas a nivel de celdilla unitaria (estructura pseudo-hexagonal de alta temperatura). Al inicio de la cristalización, ha sido difícil tratar los datos SAXS puesto que el tratamiento matemático requiere procesar un pico con una cierta intensidad, es decir debe esperarse un cierto tiempo desde el inicio de la cristalización. Por este motivo, en la gráfica se muestran datos procesados a partir de diagramas WAXD antes que los procesados a partir de diagramas SAXS.

Se puede apreciar como el espaciado de la zona intralamelar amorfa disminuye durante la cristalización primaria e incluso muy al principio de la cristalización secundaria y luego se mantiene casi constante. En cambio, el grosor medio de las lamelas disminuye de manera más paulatina desde el inicio de la cristalización primaria hasta el fin de la cristalización secundaria debido al fenómeno de la inserción, donde nuevas lamelas cristalizan entre el espacio existente entre las lamelas previamente formadas.



7. Estudio del proceso de cristalización mediante microscopía óptica

7.1. Instrumentación y metodología general

Se han prepararon películas de reducido espesor ($\approx 10 \mu\text{m}$) mediante la aplicación de presión a pequeñas cantidades de polímero fundidas y dispuestas entre dos cubreobjetos de vidrio. Es importante tener un espesor constante puesto que la densidad de nucleación puede variar con el mismo. Las esferulitas se han observado con un microscopio óptico de luz polarizada *Zeiss Axioskop 40* dotado con una cámara digital *Zeiss AxiosCam MRc5*. El microscopio está equipado con un controlador de temperaturas que ha permitido calentar la muestra hasta una temperatura de 270°C , superior a la de fusión ($252,5^\circ\text{C}$ ver página 77). En todos los estudios de cristalización se ha mantenido la muestra a esta temperatura durante un corto tiempo para eliminar su historial térmico.

Se ha estudiado la cristalización isotérmica y no isotérmica del polímero siguiendo respectivamente la velocidad de crecimiento de las esferulitas a distintas temperaturas o velocidades de enfriamiento. En ambos casos, se han tomado periódicamente imágenes de las esferulitas en crecimiento presentes en un campo de visión seleccionado con la cámara digital hasta que se ha observado el choque o colisión de las mismas.

7.2. Estudio Isotérmico

7.2.1. Metodología y obtención de micrografías

El rango de temperaturas estudiado con microscopía óptica está comprendido entre 220 y 239°C puesto que en el mismo se consiguen esferulitas de dimensiones apropiadas para medir su radio a distintos tiempos de cristalización y, por tanto, determinar su velocidad de crecimiento radial. La metodología utilizada se expone en la Tabla 7.1:

Ciclo	Proceso	Descripción
1	Eliminación de la historia térmica	Calentamiento desde T_{amb} hasta 270°C a $20^\circ\text{C}/\text{min}$
2		Isoterma a 270°C durante 5 min
3	Cristalización isoterma	Enfriamiento súbito hasta la T_c seleccionada con nitrógeno líquido
4		Isoterma a la T_c hasta el fin de la cristalización primaria

Tabla 7.1 Metodología utilizada para el estudio isoterma de microscopía



La Figura 7.1 y la Figura 7.2 muestran, a modo de ejemplo, las secuencias de crecimiento de las esferulitas a 236 i 234 °C, respectivamente. Las fotografías se han tomado con luz polarizada por lo que el polímero fundido, de naturaleza isotrópica, aparece como un área negra tal y como se ha explicado anteriormente.

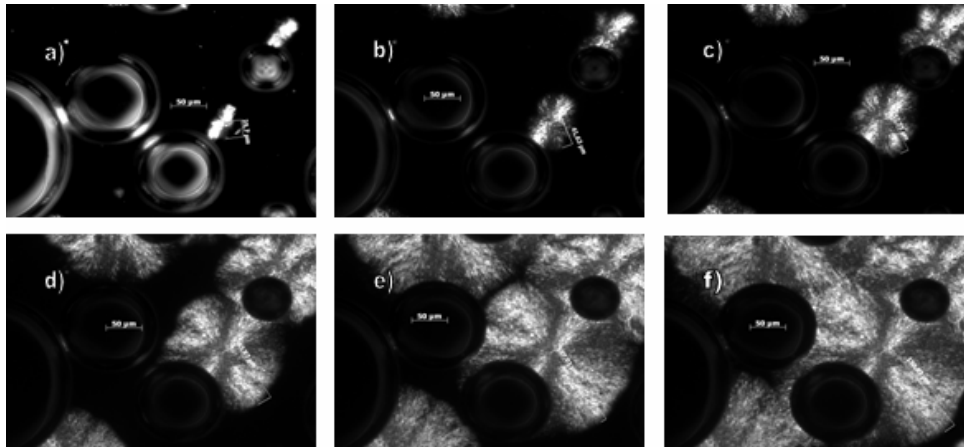


Figura 7.1 Crecimiento esferulítico a 236 °C

En la Figura 7.1 se puede observar la aparición de dos núcleos (a). Las esferulitas crecen a partir de los mismos (b) y aparecen nuevas esferulitas a partir de núcleos formados fuera del área de la micrografía (c). las esferulitas pueden seguir creciendo radialmente en las direcciones no impedidas por los contornos de otras esferulitas o por las burbujas formadas en la preparación del film de polímero (d,e). Finalmente, puede observarse como las esferulitas colisionan unas con otras y ya no pueden seguir desarrollándose (f).

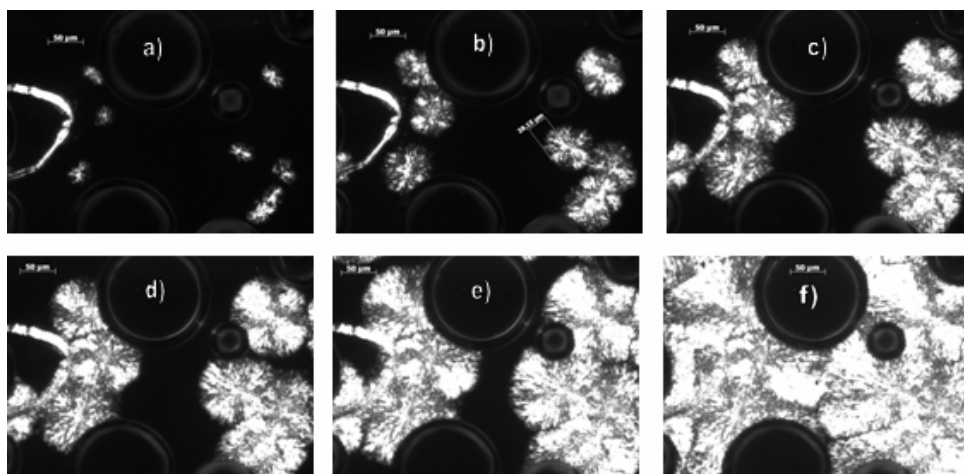


Figura 7.2 Crecimiento esferulítico a 234 °C

En la Figura 4.3 se observa un crecimiento de las esferulitas a partir de siete núcleos que han aparecido al mismo tiempo (a) y que van creciendo radialmente en las direcciones



donde no hay impedimento (b, c, d, e, f). Esta cristalización, primaria, termina cuando las esferulitas han colisionado y ocupan todo el espacio posible de forma que no pueden crecer más (f). También en esta experiencia se observan las burbujas de aire que impiden ver las esferulitas con un contorno perfectamente redondo.

7.2.2. Nucleación

Se ha contado el número de núcleos formados a las distintas temperaturas de cristalización ensayadas. Para ello, se han utilizado las micrografías registradas durante la cristalización. La Figura 7.3 muestra el número de núcleos por superficie de polímero para todas las temperaturas ensayadas.

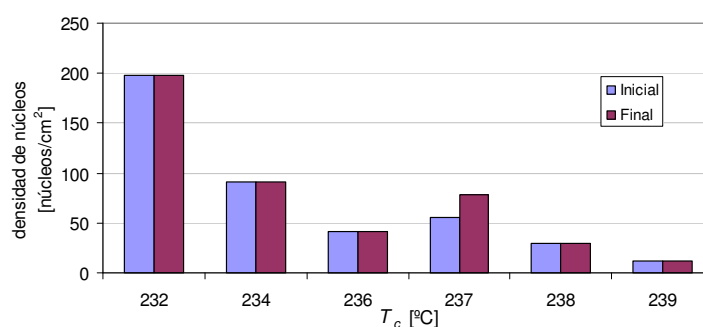


Figura 7.3 Densidad de núcleos a distintas temperaturas de cristalización, T_c

Se puede observar, como norma general, que el número de núcleos es mayor cuando menor es la temperatura de cristalización. Además, se aprecia que en casi todas las experiencias los núcleos iniciales son los mismos que los núcleos finales. Como todos los núcleos parecen ser activos desde el inicio del proceso podemos hablar de una *nucleación atérmica* en el rango de temperaturas estudiado. Los datos de microscopía óptica no permiten determinar si la nucleación es homogénea o heterogénea por lo que será necesario efectuar un estudio cinético a partir de datos calorimétricos.

7.2.3. Velocidad de crecimiento

La Figura 7.4 muestra la variación del radio de la esferulita con el tiempo para todas las temperaturas de cristalización estudiadas. El tiempo se ha contabilizado desde el momento en que se aprecia la formación de la esferulita, es decir, no se ha reflejado el tiempo de inducción.



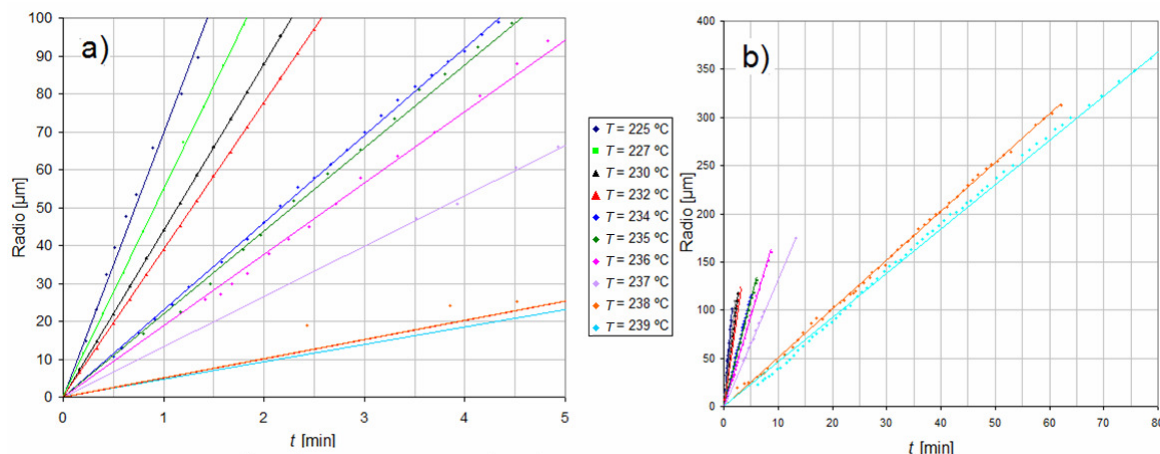


Figura 7.4 Crecimiento radial de las esferulitas a distintas temperaturas al inicio de la cristalización primaria (a) y crecimiento hasta colisionar que indica el fin de la cristalización primaria (b)

Se observa que el radio aumenta siempre de manera lineal con el tiempo. Los datos puntuales se han podido ajustar a rectas cuyo coeficiente de correlación R^2 ha sido siempre superior a 0,999. La velocidad de crecimiento decrece al aumentar la temperatura de cristalización. Dicha velocidad de crecimiento esferulítico, G , se determina como la pendiente de las rectas isotérmicas:

$$\bar{v} = \frac{dr(t)}{dt} = \frac{d(G \cdot t + b)}{dt} = \frac{d(G \cdot t)}{dt} = G \quad \text{Ecuación 7.1}$$

La Tabla 7.2 recoge los valores de velocidad de crecimiento de las esferulitas, G ($\mu\text{m/s}$), para todas las temperaturas de cristalización, T_c , ensayadas. Desafortunadamente, la elevada nucleación y velocidad de crecimiento impide obtener datos cinéticos a temperaturas inferiores dadas las reducidas dimensiones de las esferulitas formadas y el error de medida asociado.

$G [\mu\text{m/s}] \rightarrow$	1,195	0,909	0,733	0,647	0,384	0,365	0,314	0,221	0,084	0,077
$T_c [^\circ\text{C}] \rightarrow$	225	227	230	232	234	235	236	237	238	239

Tabla 7.2 Velocidad de crecimiento radial a distintas temperaturas de cristalización

En la Figura 7.4 (b) se ha extendido la escala de tiempo para mostrar claramente las diferencias muy acusadas que existen en el proceso de cristalización, a pesar del margen estrecho de temperaturas que se ha considerado. Además, en ningún momento se pierde la linealidad, indicando que las moléculas del polímero pueden alcanzar siempre de forma similar la superficie de la esferulita en crecimiento. También puede apreciarse como el radio final que alcanzan las esferulitas al terminar la cristalización decrece con la temperatura, como es de esperar, por el aumento de la densidad de nucleación.



Referente a las propiedades ópticas y mecánicas, una temperatura alta de cristalización produce un número limitado de esferulitas grandes que se traduce en una pérdida de transparencia del material y en una concentración de tensiones que implica una disminución en las propiedades mecánicas. En cambio, una cristalización a temperatura baja produce un elevado número de esferulitas de tamaño pequeño que repercuten en buenas propiedades ópticas (transparencia) y mecánicas (pocas tensiones). Así, para obtener un material de buena calidad y con transparencia a nivel industrial, será mejor la cristalización del polímero a temperaturas bajas.

7.2.4. Birrefringencia de las esferulitas

Como se ha explicado en el apartado 4.2, se puede determinar el signo de la birrefringencia de las esferulitas empleando un filtro rojo de primer orden. Así, se ha observado un comportamiento anómalo respecto a las poliamidas más convencionales.

Al principio, se realizó el estudio cinético del crecimiento esferulítico sin utilizar de forma sistemática el filtro de onda roja. Los resultados que se detectaron, sin embargo, en las observaciones puntuales que se efectuaron justificaron la realización de un estudio más riguroso. Por experiencias con otros polímeros o con los datos sobre la cristalización de *nylons* que aparecen en la literatura, se esperaba observar un único signo de birrefringencia o como máximo un cambio de signo, desde un valor negativo a uno positivo, al descender la temperatura. Las experiencias efectuadas isotérmicamente demuestran la formación de cuatro tipos de esferulitas dependiendo de la temperatura de cristalización.

La Tabla 7.3 muestra los resultados obtenidos en las micrografías:

Temperatura de cristalización [°C]	Signo de la birrefringencia
$238 \leq T$	Agregados sin birrefringencia definida
$237 \leq T < 238$	Positiva
$233 \leq T < 237$	Negativa
$220 \leq T \leq 232$	Positiva

Tabla 7.3 Birrefringencia de las esferulitas obtenidas a distintas temperaturas



La Figura 7.5 muestra las micrografías obtenidas a distintas temperaturas de cristalización, donde se aprecian los distintos comportamientos observados:

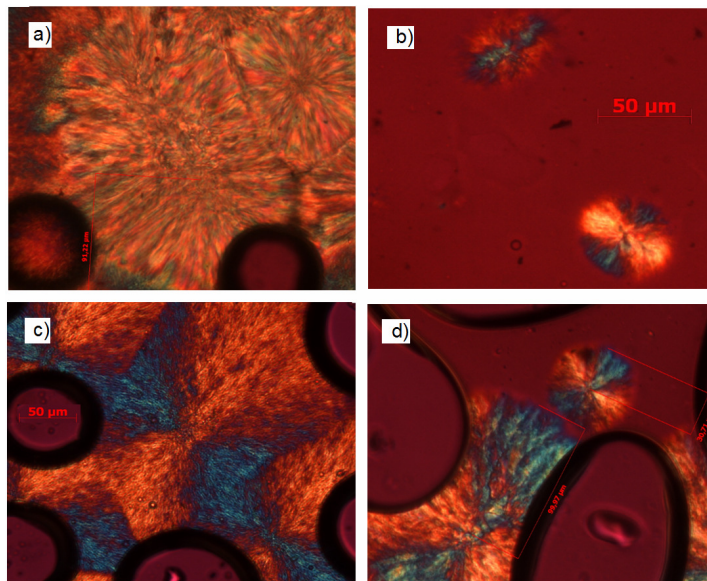


Figura 7.5 Diferentes tipos de esferulitas obtenidas a distintas temperaturas de cristalización. a) $T_c = 238\text{ }^{\circ}\text{C}$: agregados sin birrefringencia definida. b) $T_c = 237\text{ }^{\circ}\text{C}$: birrefringencia positiva. c) $T_c = 234\text{ }^{\circ}\text{C}$: birrefringencia negativa. d) $T_c = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$: birrefringencia positiva

Las tendencias observadas quedan muy bien reflejadas al proceder a efectuar la cristalización según tres etapas isotérmicas y a temperaturas representativas de las tres zonas de birrefringencia diferenciada. Los resultados se muestran en la Figura 7.6:

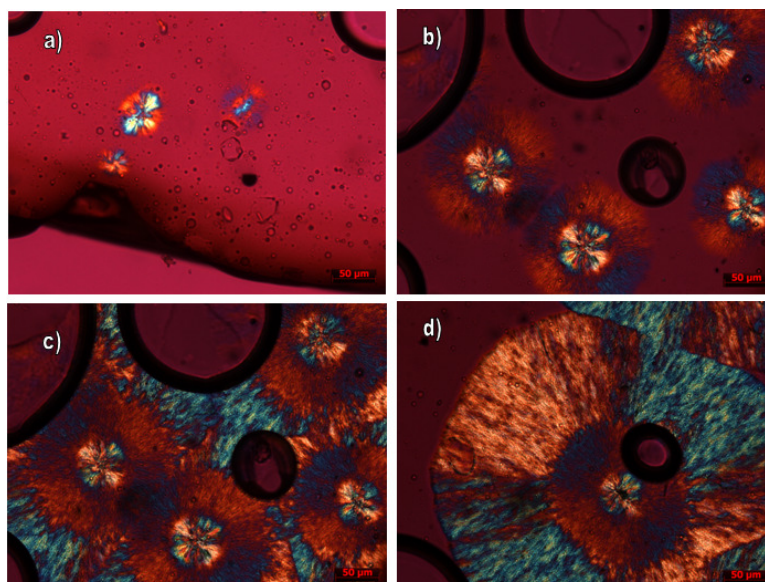


Figura 7.6 Micrografías correspondientes al crecimiento según una, dos o tres etapas isotérmicas seleccionadas: a) crecimiento a $237,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) crecimiento a $237,5$ y posteriormente a $235\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) y d) crecimiento a $237,5$, 235 y $225\text{ }^{\circ}\text{C}$



La Figura 7.6 muestra como pueden conseguirse esferulitas que presenten sectores con birrefringencia positiva, negativa y positiva al seleccionar temperaturas de cristalización de 237,5, 235 y 225 °C, respectivamente.

7.3. Estudio no isotérmico

7.3.1. Metodología

Paralelamente al estudio isotérmico se ha efectuado un análisis en condiciones no isotérmicas para observar la reproducibilidad de los resultados. La preparación de las muestras ha sido la misma que para la cristalización isotérmica. Las velocidades estudiadas han sido 0,5 °C, 1 °C/min y 8 °C/min.

La metodología usada se muestra en la Tabla 7.4 :

Ciclo	Proceso	Descripción
1	Eliminación de la historia térmica	Calentamiento desde T_{amb} hasta 270°C a 20°C/min
2		Isoterma a 270°C durante 5 min
3	Cristalización no isoterma	Enfriamiento a la velocidad deseada hasta el fin de la cristalización primaria

Tabla 7.4 Metodología usada en el estudio no isotérmico de microscopía.

7.3.2. Estudio de la birrefringencia

Se ha procedido al estudio empleando directamente el filtro rojo de primer orden. De esta manera, se ha podido medir el crecimiento radial y observar el sentido de la birrefringencia de las esferulita de forma simultanea.

Enfriamiento a 0,5 °C/min

En la Figura 7.7 se muestra la evolución de las esferulitas durante la cristalización no isotérmica realizada a la velocidad de enfriamiento de 0,5 °C/min. Al cabo de un cierto tiempo, es decir cuando se alcanza un determinado subenfriamiento, el polímero fundido empieza a cristalizar. Se observa como los primeros núcleos formados presentan una birrefringencia positiva (a). Cuando se alcanza una temperatura de 237° C, las esferulitas que ya presentan un tamaño considerable siguen creciendo pero modificando el signo de su birrefringencia (b). Esta zona de birrefringencia negativa corresponde al material que cristaliza entre las temperaturas de 237 y 233 °C (c y d). Posteriormente, el crecimiento vuelve a ser diferente y el signo vuelve a se positivo (e y f). Al final de la cristalización las esferulitas colisionan e impiden el crecimiento radial. También puede observarse que el número de núcleos se mantiene prácticamente constante a lo largo de la experiencia.



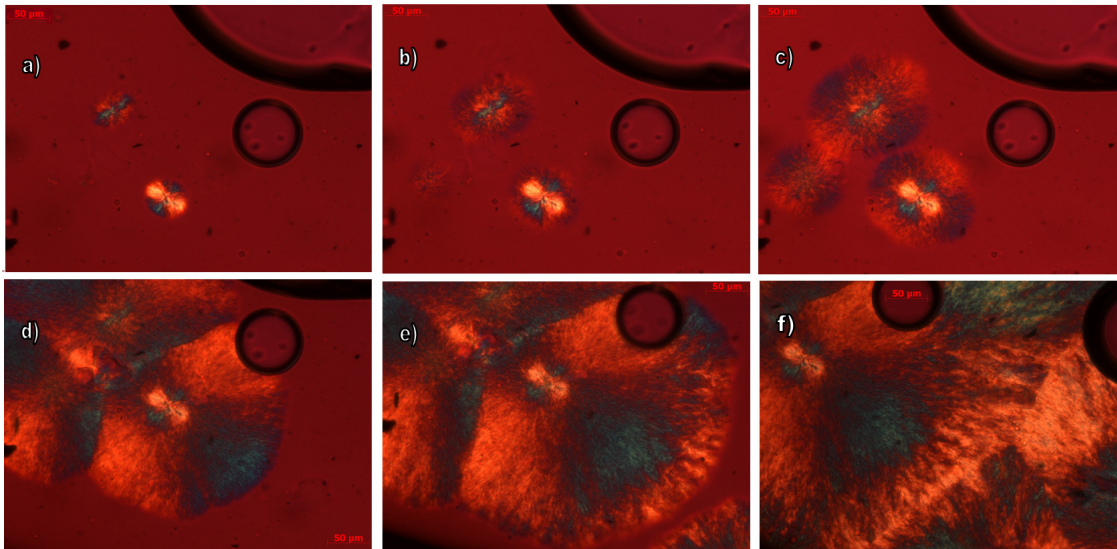


Figura 7.7 Secuencia de esferulitas obtenidas durante la cristalización no isotérmica con un enfriamiento de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$

Las esferulitas observadas en la Figura 7.7 han iniciado el crecimiento con birrefringencia positiva porque han empezado a crecer entre 237 y $238\text{ }^{\circ}\text{C}$, rango de temperaturas en el que se forman esferulitas poco birrefringentes y de signo positivo. Hay otras esferulitas en la muestra que iniciaron su crecimiento por encima de 238°C , es decir, en el rango correspondiente a la formación de agregados sin birrefringencia definida. Estas esferulitas modifican posteriormente su birrefringencia, como se puede ver en la Figura 7.8:

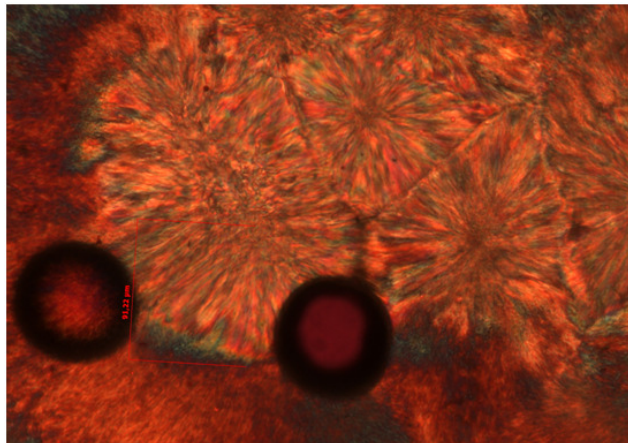


Figura 7.8 Esferulitas nucleadas a temperaturas superiores a 238°C sin birrefringencia definida (agregados)



Enfriamiento a 1°C/min

En la Figura 7.9 se observa el crecimiento esferulítico durante un enfriamiento no isotérmico efectuado a una velocidad de 1 °C/min.

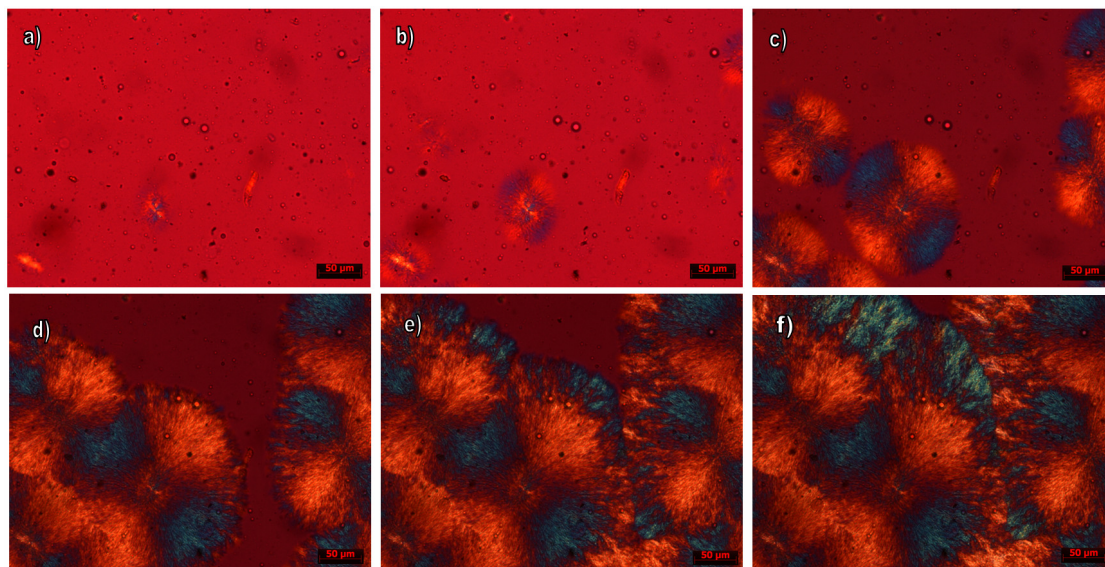


Figura 7.9 Secuencia de esferulitas obtenidas durante la cristalización no isotérmica efectuada a una velocidad de enfriamiento de 1 °C/min

En la Figura 7.9 se puede observar como al inicio de la cristalización se forman unos núcleos que parecen ser positivos aunque su birrefringencia no es clara debido a su apariencia de agregado cristalino y sus reducidas dimensiones (a). Pasado un cierto tiempo y habiendo bajado la temperatura hasta 237 °C, el signo de la birrefringencia cambia a negativo y confirma que los núcleos iniciales eran positivos (b). Se puede ver que hay esferulitas que aparecen más tarde que las iniciales y cuyo núcleo es negativo desde el inicio (b y c). Las esferulitas van creciendo con birrefringencia negativa (c) hasta que llegan a una temperatura de 233°C (d) donde el signo de la birrefringencia vuelve a ser positivo. Este crecimiento se mantiene hasta el final del proceso de cristalización donde las esferulitas quedan impedidas por sus vecinas y no pueden crecer más radialmente (f).

En las experiencias de cristalización no isotérmica de 0,5 y 1 °C/min se han corroborado las observaciones efectuadas en las cristalizaciones isotérmicas. La birrefringencia varía con la temperatura en el sentido positivo-negativo-positivo teniendo lugar los cambios a unas temperaturas muy bien definidas. Debe remarcarse que esta evolución contrasta con la tendencia comúnmente aceptada en las poliamidas alifáticas donde se produce un cambio desde un signo negativo a uno positivo al descender la temperatura tal y como se ha indicado anteriormente.



La experiencia no isotérmica es especialmente interesante puesto que demuestra como una esferulita que crece con un signo de birrefringencia determinado se adapta a modificar sus propiedades ópticas al disminuir la temperatura pudiendo seguir creciendo con el signo opuesto de birrefringencia. Parece difícil seguir manteniendo una explicación, actualmente bastante cuestionada, basada en una modificación drástica de la forma de crecimiento. Por ejemplo, en el caso del nylon 66 un cambio en la disposición de las laminas constitutivas que pasan de tener una orientación radial a una tangencial como se explica en la Figura 4.4 de la 30.

7.3.3. Estudio de la cinética de cristalización no isotérmica

La cinética del crecimiento cristalino puede analizarse de una forma muy simple a partir de datos no isotérmicos. Esta metodología ha sido recientemente puesta de manifiesto por di Lorenzo [25] y requiere únicamente una selección de las velocidades de cristalización más adecuadas para cubrir el máximo intervalo de temperaturas posible.

Se ha determinado la evolución del radio de la esferulita durante procesos de enfriamiento que se han efectuado a velocidad constante de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, $1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ o $8\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. La Figura 7.10 muestra el valor del radio de la esferulita cuando se alcanzan las temperaturas indicadas en el eje de abscisas para las distintas velocidades de enfriamiento estudiadas. Puede observarse claramente como el rango de temperaturas en el que tiene lugar la cristalización se modifica con la velocidad de enfriamiento.

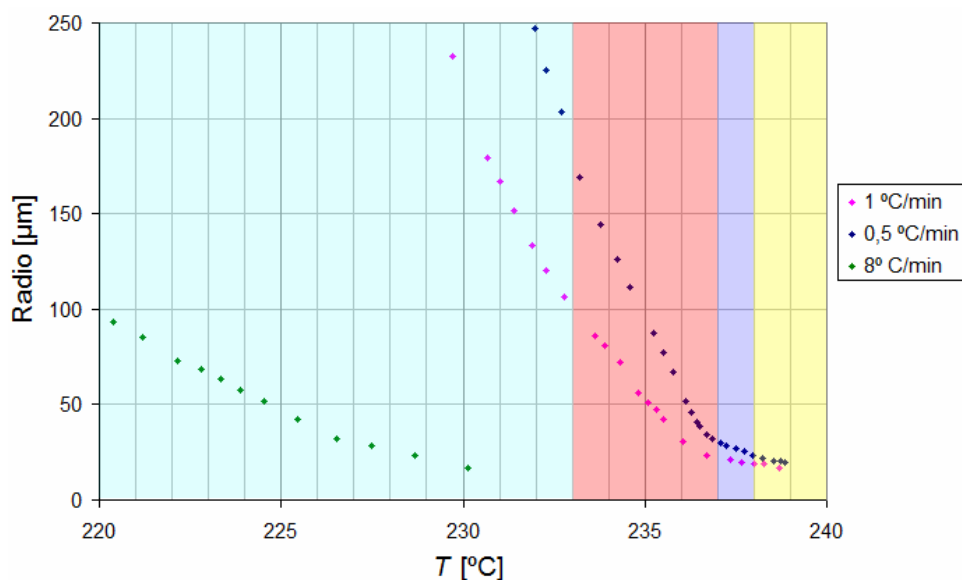


Figura 7.10 Variación del radio con la temperatura durante procesos de cristalización no isotérmica realizados a las velocidades de enfriamiento indicadas.



De esta forma, la temperatura a la que empieza a apreciarse el crecimiento esferulítico es mayor al disminuir la velocidad de enfriamiento. Además, la temperatura final de proceso de cristalización también es mayor al utilizar una velocidad de enfriamiento menor.

En la Figura 7.10, se aprecia que los dos enfriamientos más lentos dan lugar a esferulitas que comprenden los cuatro rangos de birrefringencia identificados. Empiezan alrededor de **239 y 238°C**, con agregados de birrefringencia poco definida, continúan en el rango de **238 a 237°C** con una birrefringencia positiva, en el rango de **237 a 233 °C** con una birrefringencia negativa y, finalmente, acaban **por debajo de 233°C** con una birrefringencia positiva. Cabe destacar que en el estudio del crecimiento esferulítico se han utilizado micrografías en blanco y negro y no corresponden a los crecimientos mostrados en la Figura 7.7 y la Figura 7.9, donde los centros de las esferulitas tenían birrefringencia positiva.

Por el contrario, en el enfriamiento más rápido de 8°C/min el crecimiento esferulítico empieza a 230 °C por lo que las esferulitas presentan únicamente una birrefringencia positiva.

Conociendo la velocidad de enfriamiento y la temperatura de partida, se puede convertir la relación radio-temperatura mostrada en la Figura 7.10 en la Figura 7.11 donde el radio de la esferulita se relaciona con el tiempo de cristalización:

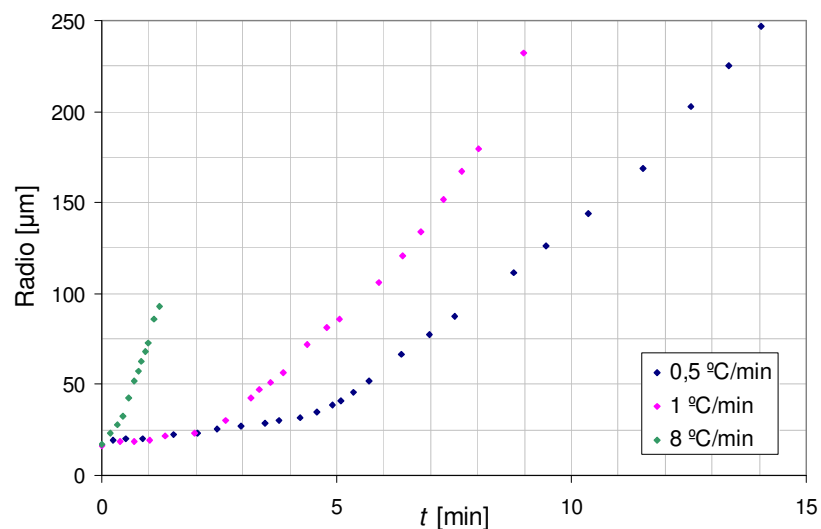


Figura 7.11 Crecimiento esferulítico no isotérmico en función del tiempo de crecimiento a las velocidades de enfriamiento estudiadas

En la Figura 7.11, se observa evidentemente como la velocidad de crecimiento es mayor al aumentar la velocidad de enfriamiento. En este caso, la evolución del radio no es lineal al variar la temperatura durante el proceso de cristalización.



Por otra parte, el cambio en la velocidad de enfriamiento repercute también en la densidad de nucleación. Como se indica en la Figura 7.10, la temperatura a la que se inicia la cristalización disminuye con la velocidad de enfriamiento y por tanto puede deducirse que se deberá formar un mayor número de núcleos cristalinos al aumentar la velocidad de enfriamiento. Se observa que al disminuir la velocidad de enfriamiento la dimensión final que alcanza la esferulita es mayor como es de esperar por su menor densidad de nucleación (Figura 7.10 y Figura 7.11).

Así, enfriamientos lentos producirán materiales con un reducido número de esferulitas de elevadas dimensiones que se traducirán en una reducida transparencia y una baja resistencia mecánica debido, en este caso, a las altas tensiones existentes entre las esferulitas. Un enfriamiento rápido dará lugar a un número elevado de esferulitas pequeñas que se traducirán en un material transparente y con buenas propiedades mecánicas.

Los datos reflejados en la Figura 7.11 (variación del radio respecto al tiempo de cristalización) permiten también determinar la velocidad de crecimiento esferulítico en función del tiempo, G_t (definida en la ecuación (Ec. 7.1)):

$$G_t \left[\frac{\mu m}{s} \right] = \frac{dr}{dt} \quad (\text{Ec. 7.1})$$

En la Figura 7.10 se muestra el radio de las esferulitas en función de la temperatura y se observa que el comportamiento de G_T (velocidad de crecimiento en función de la temperatura, definido en la ecuación (Ec. 7.2)) y por tanto G_t es distinto en función del rango de temperaturas que se estudie.

$$G_T \left[\frac{\mu m}{^{\circ}C} \right] = \frac{dr}{dT} \quad (\text{Ec. 7.2})$$

Se han observado tres tipos de cristalización según la temperatura tal como se indica en la Tabla 7.5:

Zona	Rango $T [^{\circ}C]$	Birrefringencia	Enfriamiento abarcado		
			0,5 $^{\circ}C/min$	1 $^{\circ}C/min$	8 $^{\circ}C/min$
1	$T > 237$	agregados positiva tenue	X	X	
2	$237^{\circ}C > T > 233$	negativa tenue	X	X	X
3	$233 > T$	positiva	X	X	X

Tabla 7.5 Regimenes de cristalización en función de la temperatura

Para cada zona, se ha obtenido la función G_t derivando los valores del radio de la esferulita respecto del tiempo de crecimiento para los enfriamientos abarcados y los rangos de



temperatura mostrados en la Tabla 7.5. Así, se obtiene la velocidad de crecimiento esferulítico con respecto al tiempo de crecimiento. Al conocer la velocidad de enfriamiento para cada caso y también la temperatura a la que se ha iniciado el enfriamiento (270°C), se puede efectuar una conversión de tiempo a temperatura.

Los valores obtenidos se muestran en la Figura 7.12:

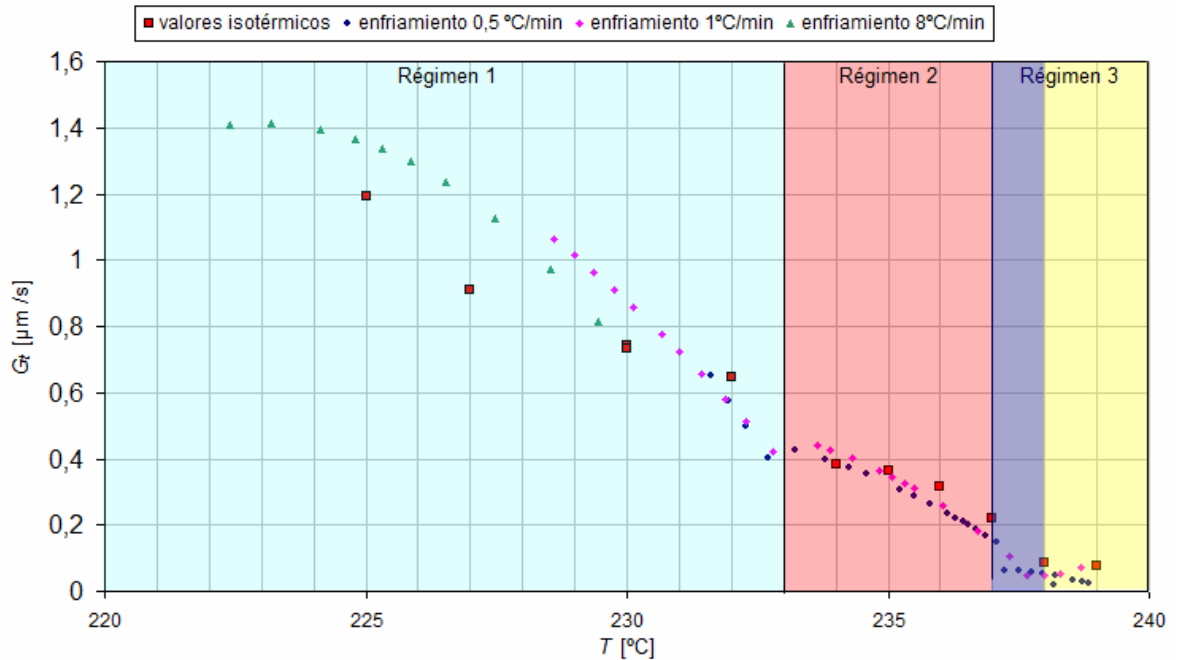


Figura 7.12 Velocidades de crecimiento radial deducidos a partir de experiencias de cristalización isotérmica y no isotérmica

En la Figura 7.12 se muestran las velocidades de crecimiento radial, G_r , en función de la temperatura para el estudio isotérmico y se comparan con los datos obtenidos en el estudio no isotérmico. Como puede observarse se ha obtenido una buena correlación, hecho muy importante ya que permite validar el procedimiento aplicado basado en estudios no isotérmicos más rápidos de realizar y menos costosos.

La evolución de la velocidad de crecimiento con la temperatura no puede ajustarse a una única curva en forma de campana como sería de esperar cuando existe un único régimen de cristalización. Pueden llegar a distinguirse tres zonas que de hecho se corresponden con cambios morfológicos y de birrefringencia:

A) Régimen de crecimiento lento que se detecta a temperaturas muy cercanas a la fusión (por encima de 237°C), corresponde a agregados cristalinos con una birrefringencia de signo positivo.



B) Régimen de crecimiento moderado que tiene lugar en el intervalo de temperaturas comprendido entre 237 y 233°C. En este caso, las esferulitas son poco birrefringentes y presentan un signo negativo.

C) Régimen de crecimiento rápido que tiene lugar a temperaturas inferiores a 233°C, corresponde a esferulitas muy birrefringentes y de signo positivo.

J.H. Magill [26] estudió anteriormente la cristalización de diferentes nylons derivados de diaminas impares y ácidos dicarboxílicos pares, entre ellos el nylon 5,6. Sus resultados indicaron, en general, un comportamiento muy complejo y difícil de sistematizar. Algunas de sus observaciones son claramente inexactas, como por ejemplo, la formación de esferulitas con birrefringencia nula a temperaturas cercanas a 235 °C. El presente trabajo muestra una variación sistemática con la temperatura del signo de la birrefringencia y en concreto la inexistencia de una zona con birrefringencia nula. En la Figura 7.13 se muestra claramente como la débil birrefringencia positiva (desarrollada en el tramo entre 237-233 °C) puede aparecer como una corona totalmente oscura cuando se efectúa la observación sin el filtro de onda roja pudiendo conducir a la interpretación errónea anteriormente mencionada.

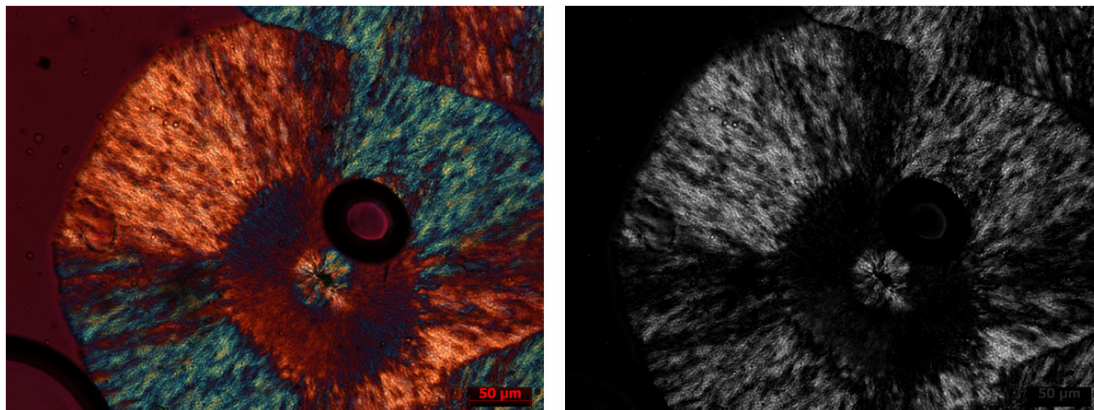


Figura 7.13 Micrografía con todos los regímenes de birrefringencia en color (a) y en escala de grises (b)



8. Análisis con calorimetría DSC

8.1. Instrumentación

Los experimentos térmicos se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido *TA Instruments Q100*, equipado con un sistema de refrigeración que permite alcanzar una temperatura de hasta -90°C . Se emplearon muestras del polímero de alrededor de 5 mg colocadas en cápsulas de aluminio y se utilizó N_2 como gas de purga a un caudal de 50 ml/min.

8.2. Caracterización térmica

La caracterización térmica del polímero se llevó a cabo siguiendo un protocolo de cuatro barridos, expuesto en la Tabla 8.1, que permite determinar las temperaturas y entalpías características:

Barrido	Descripción	Temperatura inicial [$^{\circ}\text{C}$]	Temperatura final [$^{\circ}\text{C}$]	Velocidad [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]	Variables obtenidas
1	Fusión de la muestra procedente de síntesis	T_{amb}	270	20	$T_m, \Delta H_m$
2	Cristalización no isotermica	270	-90	10	$T_c, \Delta H_c$
3	Fusión de la muestra cristalizada no isotérmicamente	-90	270	20	$T_m, \Delta H_m$
	Templado	270	-90	máxima	-
4	Fusión de la muestra templada	-90	270	20	$T_g, T_m, \Delta H_m$

Tabla 8.1 Protocolo de los 4 barridos usado en el análisis térmico

- En el primer calentamiento del polímero procedente directamente de síntesis se obtiene información acerca de su temperatura y entalpía de fusión, T_m , y ΔH_m .
- En el posterior enfriamiento desde el estado fundido se observa la cristalización del polímero; pudiéndose determinar la temperatura y entalpía de cristalización, T_c , y ΔH_c .
- En el segundo calentamiento se estudia la fusión de la muestra cristalizada no isotérmicamente desde el estado fundido, comportamiento que puede diferir del observado de la muestra inicial obtenida por precipitación.



- Posteriormente se realiza un templado desde el estado fundido hasta $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ para intentar obtener un polímero amorfo.
- En el cuarto barrido se calienta el polímero para observar la temperatura de transición vítrea del polímero, T_g . Además, se puede apreciar si existe un proceso de cristalización en frío y puede determinarse nuevamente la temperatura de fusión y la entalpía de fusión. La cristalización en frío se observa usualmente en polímeros amorfos cuando las cadenas moleculares tienen una movilidad suficiente para poderse ordenar.

Los resultados del protocolo se muestran en la Figura 8.1:

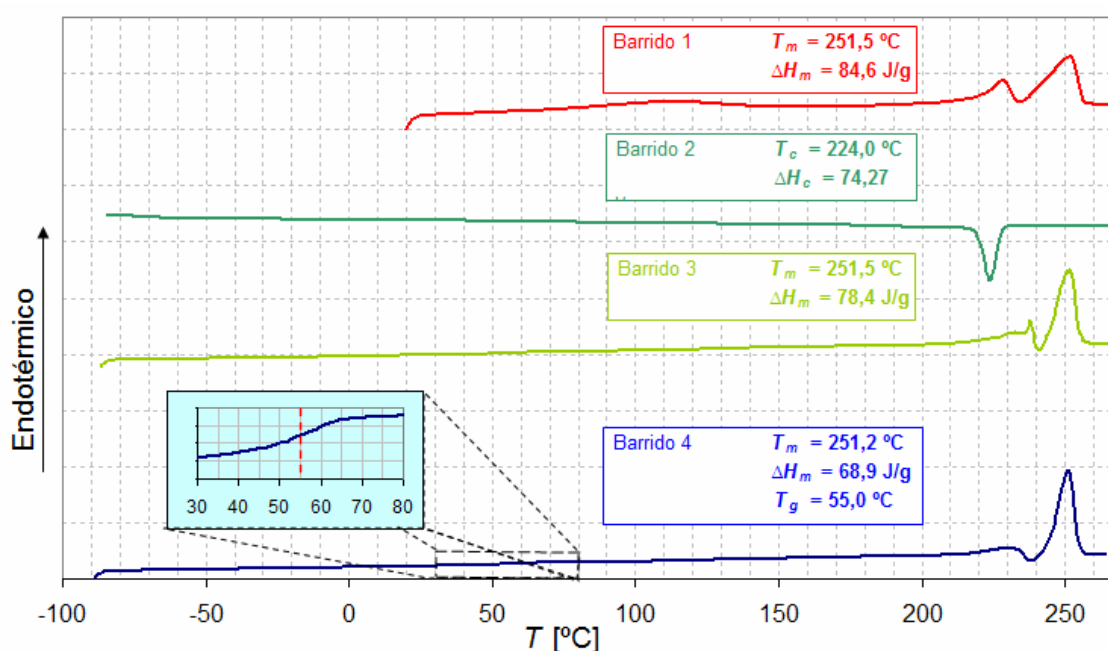


Figura 8.1 Curvas calorimétricas obtenidas del protocolo de los 4 barridos del nylon 5,6

En este protocolo se observa que no es posible obtener el polímero totalmente amorfo al efectuar el templado a la máxima velocidad permitida por el equipo. En concreto, en el cuarto barrido, no se detecta un pico exotérmico de cristalización y por contra se aprecia un pico de fusión de elevada entalpía lo cual indica que la velocidad de enfriamiento durante el templado no ha sido suficientemente rápida para impedir el proceso de cristalización. La elevada densidad de puentes de hidrógeno hace que las cadenas se ordenen rápidamente y, por eso, este polímero presenta una gran facilidad para cristalizar aunque el enfriamiento sea rápido.

Asimismo, se observa que el polímero proveniente directamente de síntesis es más cristalino que el polímero obtenido desde el fundido al ser más elevada su entalpía de fusión. (84,6



J/g respecto 78.4 J/g). La muestra templada evidentemente presenta una menor entalpía de fusión, al ser la fracción amorfa más abundante, pudiendo determinarse la correspondiente temperatura de transición vítrea que resulta cercana a 55 °C. Al ser una transición de segundo orden se detecta como una discontinuidad en la curva calorimétrica.

En todos los casos, el pico de fusión parece complejo al apreciarse un hombro pequeño que precede al pico de fusión. Esta característica puede ser debida a la existencia de poblaciones con distinto espesor lamelar o a la posibilidad de que existan cristales con distinta estructura que fundan a temperaturas distintas.

En el primer barrido se observa un pico endotérmico alrededor de 100°C que puede ser debido a que la muestra de síntesis contenía agua de hidratación que se evapora en el proceso de calentamiento. Este pico ya no se observa en los otros barridos de calentamiento efectuados (nº 3 y 4). Como ya se ha indicado, la muestra proveniente de síntesis tiene la estructura peculiar caracterizada por la presencia de dos direcciones de puentes de hidrógeno. Debe destacarse que en la zona entre 25 y 234 °C no se observa ningún cambio significativo en la línea base, indicando que la transición de Brill no queda reflejada en las experiencias calorimétricas..

El protocolo permite, además, definir el intervalo de temperaturas en el que podrá estudiarse el proceso de cristalización (Figura 8.2). Dicho intervalo para la cristalización en caliente abarca desde el final de la cristalización, 230 °C, hasta el inicio del pico de fusión, a 240°C.

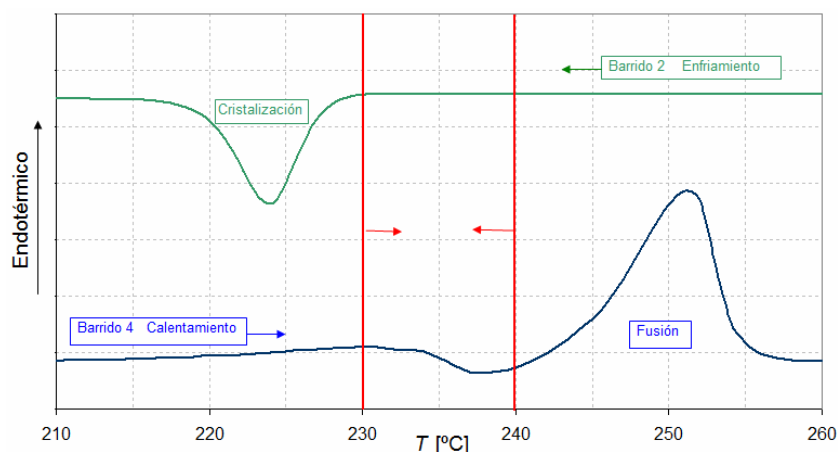


Figura 8.2 Intervalo de temperaturas de trabajo para la cristalización en caliente: 230-240 °C



8.3. Estudio de la cristalización isotérmica del nylon 5,6

8.3.1. Metodología

El estudio solo se ha realizado para la cristalización desde el estado fundido (*hot crystallization*) al ser imposible obtener muestras completamente amorfas tal y como se ha indicado en el apartado 8.2. Las temperaturas de cristalización estudiadas han sido 233, 235, 236, 237, 238 y 240 °C. El ciclo térmico empleado se describe en la Tabla 8.2. El criterio usado para determinar el fin de la cristalización ha sido la recuperación de la línea base inicial.

Ciclo	Proceso	Descripción
1	Eliminación de la historia térmica	Calentamiento desde T_{amb} hasta 270°C a 20°C/min
2		Isoterma a 270°C durante 5 min
3	Cristalización isoterma	Enfriamiento a 50°C/min hasta la T_c seleccionada
4		Isoterma a la T_c hasta el fin de la cristalización
5	Fusión	Calentamiento desde T_c hasta 270°C a 20°C/min

Tabla 8.2 Protocolo seguido en el estudio mediante DSC de cristalización isotérmica en caliente

8.3.2. Estudio de la cinética de cristalización

En la Figura 8.3, se muestran las exotermas de cristalización obtenidas a las diferentes temperaturas ensayadas.

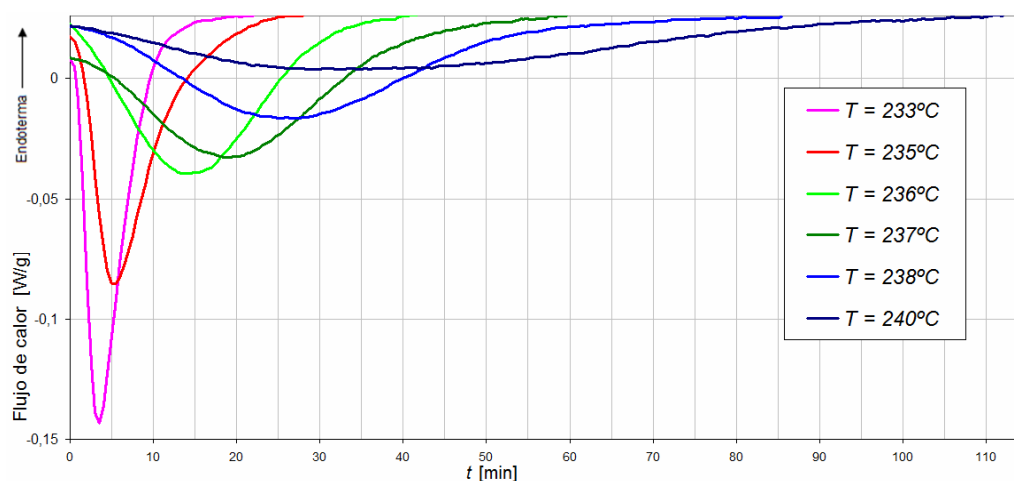


Figura 8.3 Exotermas de cristalización en caliente del Nylon 5,6



En la Figura 8.3 se aprecia que el tiempo de cristalización aumenta con la temperatura, y varía desde 11 minutos para 233 °C hasta 91 minutos para 240 °C. Los picos exotérmicos devienen por tanto más anchos y menos pronunciados (al ser la entalpía de cristalización prácticamente constante) al aumentar la temperatura de cristalización. La velocidad de cristalización aumenta claramente al aumentar el subenfriamiento del sistema.

La teoría de Avrami [21] permite identificar el tipo de cristalización que presenta un determinado polímero y en este caso concreto, el nylon 5,6. Desarrollando la ecuación (Ec. 3.2) de la página 24 se pueden obtener los exponentes de Avrami para el polímero, donde t_0 corresponde al tiempo de inducción, es decir el tiempo correspondiente al inicio del pico exotérmico de cristalización, y Z y n son las denominadas constantes de Avrami. El desarrollo se muestra en la ecuación (Ec. 8.1):

$$\log(-\ln(1 - \chi_t)) = \log(Z \cdot (t - t_0)^n) = \log(Z) + n \cdot \log(t - t_0) \quad (\text{Ec. 8.1})$$

La cristalinidad relativa, χ_t , puede determinarse a partir de las medidas calorimétricas como el cociente entre la integración del pico exotérmico desde el inicio de la cristalización hasta el tiempo considerado y su área total, como se muestra en la ecuación (Ec. 8.2):

$$\chi_t = \frac{\int_{t_0}^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} \frac{dH}{dt} dt} \quad (\text{Ec. 8.2})$$

La representación de la evolución de la cristalinidad relativa con el tiempo para cada temperatura de cristalización considerada permite obtener las isotermas de cristalización que se muestran en la Figura 8.4. Estas curvas presentan una forma sigmoideal que refleja las características generales de la cristalización de los polímeros. La etapa inicial corresponde al periodo de inducción en el cual empiezan a formarse núcleos primarios estables a partir de los cuales se produce el crecimiento cristalino. Este periodo se reduce para subenfriamientos grandes (temperaturas de cristalización bajas) como consecuencia del menor tamaño crítico del núcleo cristalino.

Después del periodo de inducción, se observa una zona lineal donde la cristalinidad aumenta de forma regular con el tiempo. Esta zona corresponde a lo que se denomina cristalización primaria. Posteriormente, las estructuras cristalinas empiezan a colapsar de forma que el crecimiento cristalino se halla impedido. Las curvas muestran una pérdida de linealidad en esta zona asociada a lo que se denomina cristalización secundaria. En la misma, se produce una cristalización de material en el interior de las esferulitas y por tanto corresponde a un proceso con elevadas constricciones geométricas.



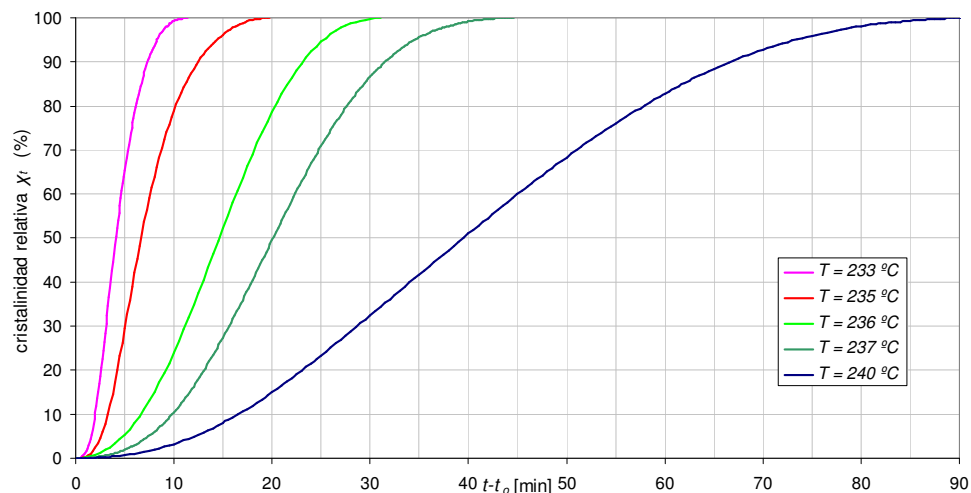


Figura 8.4 Evolución de la cristalinidad relativa con el tiempo a todas las temperaturas de cristalización estudiadas

En la Figura 8.5 se representa el $\log(-\ln(1-X_t))$ en función de $\log(t-t_0)$ para las distintas temperaturas de cristalización estudiadas. Esta representación nos permite determinar los exponentes de Avrami (n) y las constantes cinéticas (Z) a partir de las pendientes y de las ordenadas en el origen de acuerdo con la ecuación (Ec. 8.1). La representación se ha ajustado únicamente a la zona correspondiente a la cristalización primaria, es decir, donde debería existir una linealidad definida por un único valor del exponente de Avrami.

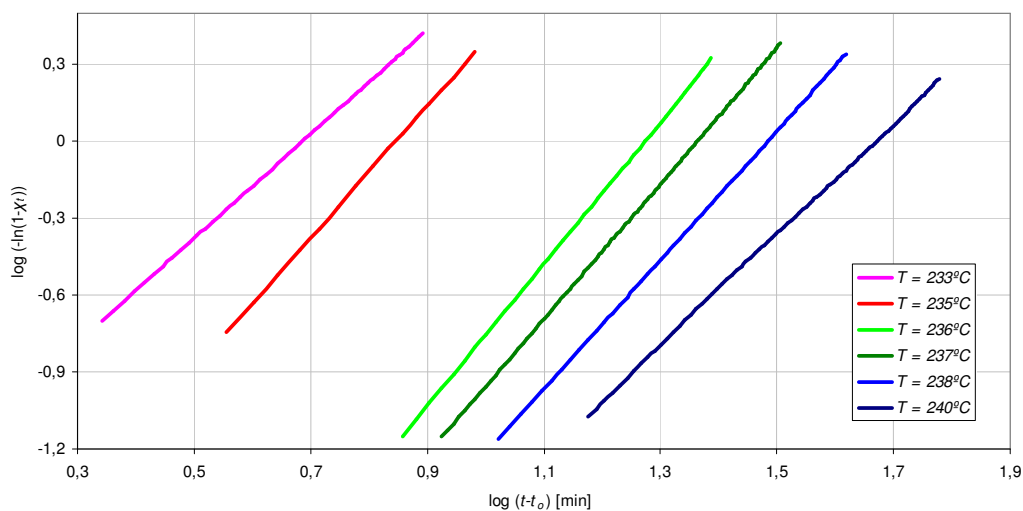


Figura 8.5 Análisis de Avrami para las cristalizaciones isotérmicas en caliente

La representación de la Figura 8.5 muestra el comportamiento lineal esperado siendo el valor medio del exponente de Avrami cercano a 2,45.



En la Tabla 8.3 se muestran los valores teóricos del exponente de Avrami según el tipo de nucleación y la geometría de crecimiento:

Geometría	Tipo de nucleación	n
Varillas (1D)	Heterogénea	1
Varillas (1D)	Homogénea	2
Discos (2D)	Heterogénea	2
Discos (2D)	Homogénea	3
Esferulitas (3D)	Heterogénea	3
Esferulitas (3D)	Homogénea	4

Tabla 8.3 Exponentes de *Avrami* típicos dependiendo del tipo de cristalización

En la Tabla 8.4 se muestran los valores de los parámetros cinéticos deducidos para las distintas temperaturas de cristalización. Se incluye la constante de velocidad normalizada, $k = Z^{1/n}$, cuyas unidades son independientes del exponente de *Avrami*. La constante normalizada es muy interesante ya que permite efectuar una comparación entre las velocidades de cristalización a las distintas temperaturas. El exponente de *Avrami* varía entre 2.04 y 2,77 por lo que puede deducirse que el proceso de cristalización transcurre a través de una nucleación heterogénea y un crecimiento esferulítico en tres dimensiones.

T_c [°C]	n	Z [min ⁻ⁿ]	k [min ⁻¹]
233	2,04	4,02E-02	2,07E-01
235	2,57	6,66E-03	1,42E-01
236	2,77	3,01E-04	5,33E-02
237	2,64	2,51E-04	4,34E-02
238	2,52	1,83E-04	3,28E-02
240	2,15	2,54E-04	2,12E-02

Tabla 8.4 Parámetros de la cristalización isotérmica en caliente del nylon 5,6

Los valores de la constante cinética normalizada disminuyen con la temperatura de cristalización como es de esperar para un proceso que transcurre en la zona de bajo subenfriamiento y por tanto controlada por el proceso de nucleación. Únicamente a bajas temperaturas puede esperarse una tendencia contraria motivada por una cristalización controlada por el transporte molecular.



8.3.3. Estudio de la temperatura de fusión

Para cada temperatura de cristalización estudiada se ha registrado el proceso de fusión posterior calentando la muestra justo después de acabar la cristalización hasta 270 °C, como se puede observar en el ciclo 5 de la Tabla 8.2 (página 80).

Los resultados obtenidos en el calorímetro son los mostrados en la Figura 8.6:

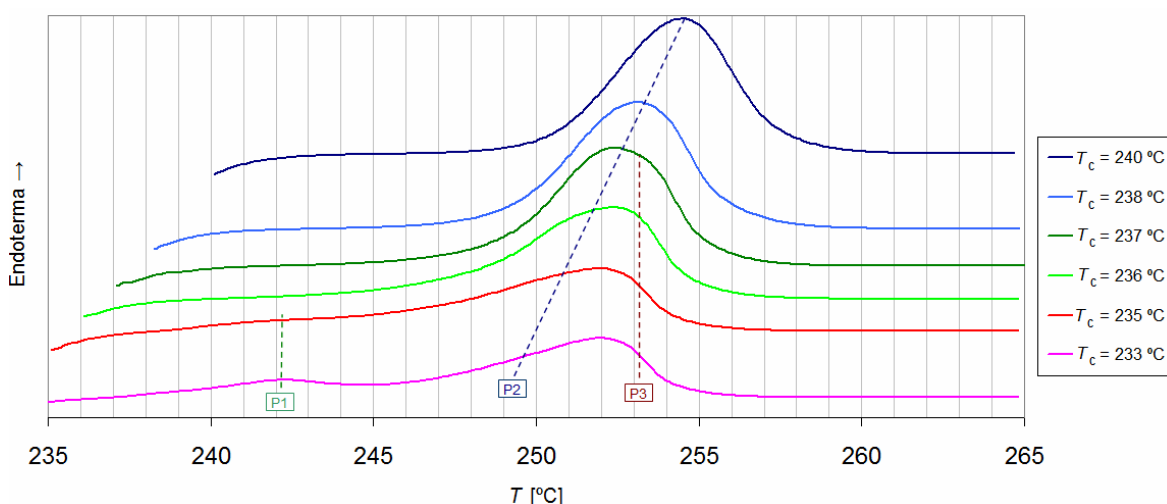


Figura 8.6 Endotermas de fusión registradas a 20°C/min con muestras cristalizadas a las temperaturas indicadas

Se confirma que el comportamiento térmico del nylon 5,6 es complejo al variar significativamente la forma de las endotermas de fusión con la temperatura. El pico mayoritario de fusión parece corresponder al solapamiento de dos procesos de fusión que, desafortunadamente, no pueden separarse convenientemente para efectuar un análisis más exacto, como se observa claramente en la endoterma de la muestra cristalizada a 236 °C. La Tabla 8.5 resume las características observadas en la Figura 8.6:

T_c [°C]	Características endoterma
$T \geq 237$	pico simétrico
$233 < T < 237$	pico asimétrico
$T = 233$	pico asimétrico y pico minoritario a menor temperatura

Tabla 8.5 Variación en la forma y en el número de endotermas según la temperatura de cristalización

En la Figura 8.6 se indica como puede descomponerse el pico de fusión mayoritario en otros dos. El de menor temperatura (P2) aparece a una temperatura que aumenta al hacerlo la temperatura a la que se ha cristalizado la muestra al igual que lo hace su



intensidad relativa. El segundo pico (P3) aparece a una temperatura constante y con una intensidad relativa que disminuye con la temperatura de cristalización. Este fenómeno puede interpretarse como consecuencia de un proceso de fusión/recristalización de los cristales lamelares originales durante el propio barrido de calentamiento. La señal que aparece a mayor temperatura (P3) corresponde a los cristales reorganizados y por tanto con un mayor espesor lamelar. Los cristales obtenidos a mayor temperatura de cristalización son más estables y por tanto menos susceptibles al proceso de reorganización por lo que la intensidad correspondiente a su pico de fusión (P2) aumenta con la temperatura de cristalización. El tercer pico (P1) observado a menor temperatura y de muy baja intensidad se puede atribuir a cristales muy defectuosos producidos al final del proceso de cristalización y por tanto bajo elevadas constricciones geométricas, este comportamiento se ha observado usualmente en la cristalización de poliamidas. Este pico es más significativo al disminuir la temperatura de cristalización y sólo se ha apreciado a temperaturas de cristalización de 233 y 235°C.

Como se ha indicado, se detecta que la temperatura de fusión del pico P2 aumenta con la temperatura de cristalización. Esta observación es lógica ya que al aumentar la temperatura de cristalización, lo hace también el grosor y el grado de perfección de los cristales obtenidos. Los cristales óptimos se formarían cuando la cristalización se produjera a la temperatura de fusión de equilibrio, T_m^0 . Esta temperatura se podría conseguir si la temperatura de cristalización fuera igual que la de fusión, hecho imposible debido a razones cinéticas.

La extrapolación de los valores de la temperatura del pico de fusión P2 hasta la condición de equilibrio termodinámica, T_m^0 , se muestra en la Figura 8.7:

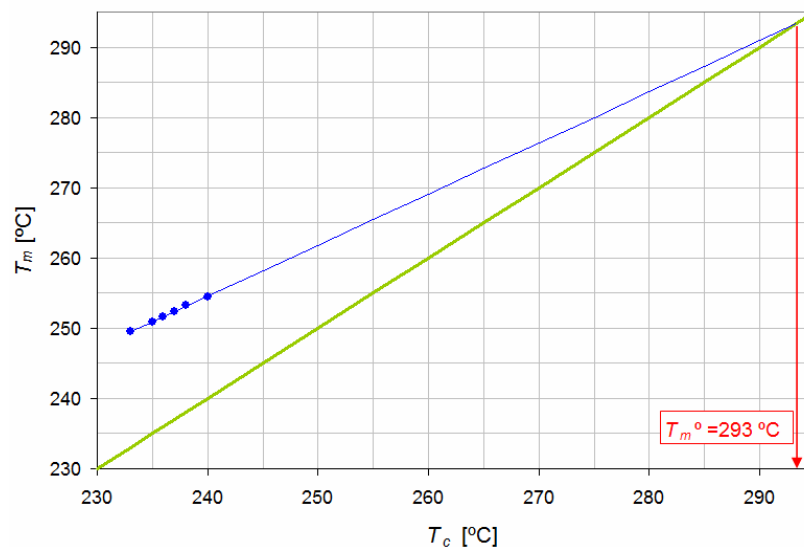


Figura 8.7 Representación de Hoffman-Weeks para determinar T_m^0



La extrapolación mostrada en la Figura 8.7 permite deducir una temperatura de fusión en el equilibrio cercana a 293 °C, valor superior a la temperatura de descomposición del polímero. Debe indicarse que existe cierta imprecisión en la determinación, debido al solapamiento de las señales y al hecho que las temperaturas correspondientes a bajas temperaturas de cristalización deben obtenerse por deconvolución.

8.4. Calorimetría de la cristalización no isotérmica

El objetivo de este apartado es comparar los datos de la cristalización en caliente con los observados mediante las técnicas de microscopía óptica y radiación sincrotrón. Las velocidades de enfriamiento que se han considerado son de 8, 12, 15 y 20 °C/min.

El ciclo térmico empleado se describe en la Tabla 8.6. El criterio usado para determinar el final de la cristalización ha sido la recuperación de la línea base inicial.

Ciclo	Proceso	Descripción
1	Calentamiento	Calentamiento desde T_{amb} hasta 270°C a la velocidad deseada
2		Isoterma a 270°C durante 5 min
3	Cristalización no isoterma	Enfriamiento a la velocidad deseada hasta -50°C

Tabla 8.6 Protocolo seguido en el estudio de cristalización no isotérmica en caliente realizado mediante DSC

Siguiendo el proceso descrito en el ciclo 3 de la Tabla 8.6, se ha construido la Figura 8.8:

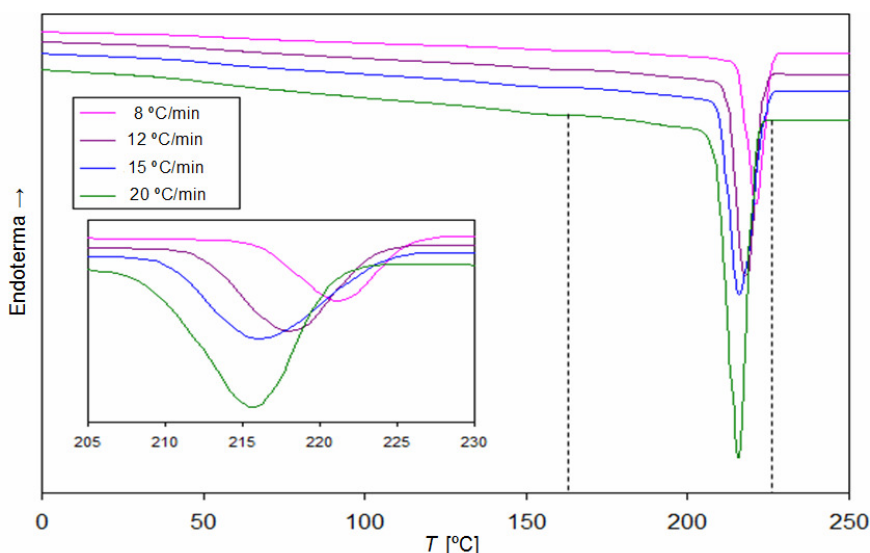


Figura 8.8 Cristalización no isotérmica para el nylon 5,6



Se observa que las temperaturas de inicio de cristalización son muy parecidas y van desde 228 °C para la velocidad de cristalización de 8 °C/min y 222 °C para la de 20°C/min. El intervalo de cristalización para la velocidad de 20 °C/min es el que aparece entre las dos líneas discontinuas. En todas las exotermas se observa un tramo inicial de cristalización muy pronunciado, donde predomina la cristalización primaria, y otro tramo más largo y menos pronunciado, donde tiene lugar la cristalización secundaria. Los intervalos de temperatura observados en las distintas experiencias calorimétricas se corresponden perfectamente con los observados en las experiencias de sincrotrón.



9. Impacto ambiental

La realización del presente Proyecto Final de Carrera ha supuesto llevar a cabo un conjunto de operaciones y utilizar ciertos elementos que tienen asociado cierto impacto ambiental.

9.1. Impacto ambiental del nylon 5,6

La mera utilización de los polímeros no conlleva un impacto ambiental, sino que éste vendrá relacionado con los procesos de obtención de cada polímero y en su deposición en el medio ambiente una vez utilizados. Las poliamidas poseen buena resistencia tanto a las temperaturas elevadas como a casi todos los disolventes orgánicos, ácidos inorgánicos diluidos, bases (hasta concentraciones del 20% de KOH y NaOH), amoníaco líquido, dióxido de azufre, grasas y aceites minerales. Consecuentemente, no se degradan fácilmente y causan un *impacto negativo* por el volumen que ocupan en el medio.

9.1.1. Impacto ambiental en la obtención del nylon 5,6

Al inicio del actual proyecto ya se disponía de la muestra de Nylon 5,6. Pero dicha muestra se había preparado en el laboratorio para estudios anteriores. En la Figura 2.11 de la página 17 se observa la reacción de síntesis.

Cabe remarcar que el monómero 1,5-diaminopentano también es conocido con el nombre de cadaverina y se encuentra principalmente en la materia orgánica muerta, y es responsable en parte del fuerte olor a putrefacción. El monómero dicloruro de adipoyl reacciona con el agua produciendo ácido clorhídrico y, por tanto, se debe almacenar de manera segura en lugares secos. Una vez se sintetiza el polímero, este se lava con agua, etanol, tolueno y etil éter para eliminar los restos de ácido clorhídrico o monómero no reaccionado. Estos residuos líquidos que se separan del polímero son separados en residuos clorados y no clorados, y entregados posteriormente a una empresa que encarga su tratamiento.

9.2. Impactos asociados

9.2.1. Servicios generales

Aunque son costes indirectos, es necesario tener en cuenta los impactos ambientales negativos que producen los servicios generales asociados a la realización del proyecto:



- **Agua:** Materia prima esencial de cualquier laboratorio usada para lavar, disolver, diluir, calentar, enfriar, disolver...y que después de su utilización generalmente queda contaminada. Posibilidad de depurar con los impactos asociados de una depuradora en la construcción y explotación (consumo energético y material, emisiones, destrucción del lugar de implementación). Además, el agua es un recurso valioso y escaso.
- **Electricidad:** El impacto ambiental depende del origen renovable o no renovable del recurso explotado. Ambos implican la construcción de una central con la consecuente destrucción del medio de implementación, el pertinente consumo energético de construcción y operación y el gasto de materias primas de construcción. Los recursos no renovables consumen materias primas en operación y emiten gases contaminantes y de efecto invernadero y también partículas sólidas en suspensión si requieren combustión o producen residuos sólidos, como las centrales nucleares.
- **Sistemas de acondicionamiento térmico:** El aire acondicionado consume electricidad y produce emisiones por las pérdidas de refrigerantes. La calefacción consume materias no renovables derivadas del petróleo y genera emisiones de gases de efecto invernadero, gases contaminantes si la combustión no es óptima y partículas sólidas en suspensión, las cuales pueden atenuarse con filtros.

9.2.2. Aparatos y materiales de laboratorio

El uso de los instrumentos y materiales de laboratorio genera impactos ambientales. Los instrumentos consumen materias primas en su elaboración y productos químicos en su funcionamiento. Estos aparatos y materiales han sido transportados desde un lugar de origen al laboratorio y, al final de su vida útil, son transportados hacia otro destino. Dicho transporte consume generalmente combustibles fósiles, generando emisiones de gases contaminantes y de efecto invernadero y partículas sólidas en suspensión. En el lugar de destino, los materiales e instrumentos de laboratorio son tratados de distintas maneras; depositados con previo tratamiento o no (generación de residuos sólidos), reutilizados, reciclados cuyo tratamiento consume energía pero reduce el consumo de materias primas. En este proyecto, el personal se ha desplazado hacia Grenoble para los estudios del sincrotrón generando los impactos ya comentados.

9.2.3. Material de oficina

Durante la realización del proyecto se ha consumido material de oficina: papel, herramientas de escritura, ordenadores, fotocopiadoras, impresoras... que tienen impactos similares a los aparatos y materiales de oficina.



10. Evaluación Económica

Se puede desglosar la estimación del actual Proyecto Final de Carrer en los costes de personal y los costes materiales.

10.1. Costes de personal

En la **Tabla 10.1** se exponen los costes de personal del proyecto que varían en función de la fase del proyecto debido a la calificación que interviene en cada una. El proyecto se ha realizado en más tiempo al reflejado pero no se reflejan porque el estudiante requiere un aprendizaje de conceptos y técnicas que un investigador no requiere.

Fase	Coste horario [€/h]	Tiempo empleado [h]	Coste [€]
Estudio previo	15	45	675
Experimentación	30	120	3600
Análisis de resultados	40	160	6400
Documentación	30	70	2100
Total	-	395	12775

Tabla 10.1 Coste económico de personal

10.2. Costes de material

10.2.1. Costes de productos químicos

El Nylon 5,6 se obtuvo en síntesis en el laboratorio previamente al inicio del proyecto. Así, para calcular el coste de Nylon 5,6 se estimarán las cantidades de productos químicos utilizados para su obtención como se ve reflejado en la Tabla 10.2 :

Producto químico	Precio [€/L]	Cantidad [mL/3,85 g N56]	Coste [€/g N56]
1,5-diaminopentano	160	3,75	0,16
Dicloruro de adipoil	1100	4,4	1,26
Tolueno	60	150	2,34
NaOH	17	1,5	0,01
Total productos químicos [€/g N56]			3,76
Personal y instrumentos [€/g N56]	40 % del coste de materias primas		2,50
Precio final N56 [€/g]			6,26

Tabla 10.2 Costes en la síntesis del nylon 5,6



El coste del nylon 5,6 se observa en la Tabla 10.3:

Producto químico	Precio [€/g]	Cantidad usada estimada [g]	Coste [€]
Nylon 5,6	6,26	0,5	3,13

Tabla 10.3 Costes en el uso del *nylon* 5,6

El coste en productos químicos asociados se centra en el nitrógeno líquido utilizado en los distintos equipos (Microscopía óptica con control de temperatura, calorímetro DSC y sincrotrón) y se muestra en la Tabla 10.4:

Producto químico	Precio [€/L]	Cantidad usada [L]	Coste [€]
Nitrógeno líquido	0,83	50	41,67

Tabla 10.4 Costes de nitrógeno líquido

El coste total de los productos químicos asciende a **44,80 €**.

10.2.2. Costes de los equipos

Se incluye el coste de los diferentes aparatos utilizados en el proyecto y su amortización. Para calcular el coste de los equipos utilizados, se ha tenido en cuenta el tiempo de amortización, el número de usuarios que usa el aparato y el tiempo en que transcurre la parte experimental del proyecto. Los resultados se muestran en la Tabla 10.5 :

Equipo	Coste amortización [€]	Amortización [años]	Usuarios	Coste [€]
Sincrotrón (*)				320,00
Microscopio óptico de luz polarizada Zeiss Axioskop 40	13000	15	8,00	108,33
Linkam (controlador de temperatura del microscopio+Dewar)	16000	10	8,00	200,00
Cámara digital Zeiss AxiosCam MRc5	8000	5	8,00	200,00
Calorímetro (DSC+sistema de refrigeración+muestreador automático)	65000	10	6,00	1083,33
TOTAL				1911,67

Tabla 10.5 Costes de los equipos empleados

(*)El Ministerio de Ciencia y Tecnología del Estado invierte 30 millones de € anuales para la línea BM16 del sincrotrón de Grenoble. El experimento se realizó en 3 horas y el coste del mismo fue 10.160 €. Este coste no es imputado al proyecto por ser una inversión del



estado para la promoción de la investigación. Los costes imputados al sincrotrón son los correspondientes al transporte hacia Grenoble, la estancia y las dietas y se muestran en la Tabla 10.6:

Actividad	Coste [€]
Viaje (Ida y regreso)	140
Dietas	50
Estancia	130
Total	320

Tabla 10.6 Costes de viaje, estancia a Grenoble

10.3. Coste total del Proyecto Final de Carrera

El coste total del proyecto se obtiene sumando los costes de los apartados 10.1 (de personal) y 10.2 (de equipos), el Overhead de la UPC y los gastos generales del laboratorio.

Los gastos provenientes de realizar el proyecto en la Universidad son el *Overhead* UPC y incluyen el mantenimiento de las instalaciones, el alquiler, los suministros, etc. El valor estimado es de un 11% del subtotal del proyecto (personal y equipos).

Los gastos generales de laboratorio abarcan el material de oficina, los servicios generales utilizados (agua, luz, calefacción...) y el material auxiliar de laboratorio. El valor estimado para estos gastos es de un 12 % del subtotal.

La evaluación del coste total del Proyecto Final de Carrera se expone en la Tabla 10.7:

Tipo de costes	Coste [€]
Costes de personal	12775,00
Costes de productos químicos	44,80
Costes de Utilización de los equipos	1911,67
Subtotal	14731,46
Gastos generales (11% subtotal)	1620,46
<i>Overhead</i> UPC (12% subtotal)	1767,78
Coste total del proyecto	18119,70

Tabla 10.7 Estimación del Coste total del Proyecto Final de Carrera



Conclusiones

El estudio de la cristalización del Nylon 5,6, de las transiciones estructurales que tienen lugar en procesos de calentamiento y enfriamiento de la muestra y la caracterización térmica ha permitido llegar a las siguientes conclusiones:

1. El polímero es semicristalino y a temperatura ambiente puede presentar mayoritariamente una estructura caracterizada por el establecimiento de interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno según dos direcciones. Durante el calentamiento se produce una transición gradual hacia una nueva estructura caracterizada por un empaquetamiento pseudohexagonal y una celdilla monoclinica. Esta transición no queda reflejada en los barridos calorimétricos al no poderse detectar ningún pico en el correspondiente intervalo de temperatura. La temperatura en que finaliza la transición (temperatura de Brill) varía ligeramente con la velocidad de calentamiento.
2. La transición de Brill da lugar a una estructura peculiar (sistema monoclinico) inusual en las poliamidas convencionales. Los experimentos de sincrotrón permiten seguir la evolución de la transición de Brill con la temperatura, destacando la convergencia de las intensas reflexiones ecuatoriales observadas en los diagramas de baja temperatura hacia un espaciado único (empaquetamiento pseudohexagonal) y sobre todo la aparición de nuevas reflexiones a temperaturas cercanas a la fusión que son indicativas de una celdilla monoclinica. De acuerdo con las interpretaciones más recientes concernientes a la transición de Brill puede suponerse que no se destruye la red inicial formada por las interacciones entre los grupos amida según dos direcciones, pero si varía ligeramente el ángulo entre las mismas debido al mayor movimiento (desorden) de los grupos metilénicos.
3. El polímero cristaliza predominantemente desde el estado fundido según la estructura monoclinica detectada al final del proceso de calentamiento. En el enfriamiento posterior, las reflexiones asociadas se vuelven más anchas observándose un único pico a baja temperatura (reflexión intensa cercana a 4.2 \AA). En la cristalización se observa también que minoritariamente se produce la estructura monoclinica caracterizada en los diagramas de difracción por la presencia de dos reflexiones ecuatoriales intensas. Esta estructura se forma ya en el inicio del proceso de enfriamiento y no corresponde a una reversión de la transición de Brill.



4. El nylon 5,6 presenta una transición de Brill peculiar respecto a las poliamidas con una estructura convencional: a) La estructura final tras un proceso de calentamiento es monoclinica y b) la transición no es reversible puesto que la estructura obtenida tras el calentamiento no revierte al efectuar un proceso de enfriamiento.
5. Los experimentos de difracción a bajo ángulo (WAXD) han permitido determinar la cristalinidad absoluta del material alcanzada tras el enfriamiento a distintas velocidades desde el estado fundido. Esta cristalinidad aumenta desde un 26% hasta un 40% al reducir la velocidad de enfriamiento desde 20 °C/min hasta 8 °C/min.
6. En el proceso de cristalización desde el estado fundido se produce la organización simultanea del material tanto a nivel de celdilla unitaria como a nivel supramolecular (lamela cristalina), indicando un proceso de cristalización por nucleación y crecimiento.
7. Durante el proceso de cristalización se detecta un fenómeno de inserción lamelar que se traduce en una disminución en el espesor promedio de las lamelas cristalinas. También, se observa un aumento en la densidad electrónica de la fase amorfa interlamelar que coincide con el inicio de la cristalización secundaria del material.
8. Los barridos calorimétricos indican un comportamiento complejo, detectándose distintos picos de fusión que indican un proceso de reorganización lamelar durante el calentamiento. El comportamiento térmico del polímero esta definido por una temperatura de transición vítrea de 55 °C y una temperatura de fusión en el equilibrio de 293 °C.
9. Las esferulitas obtenidas desde el fundido en experimentos tanto de cristalización isotérmica como no isotérmica muestran un comportamiento complejo y unas características distintas a las observadas en nylons convencionales. Se detectan claramente tres intervalos de temperatura en los que las esferulitas presentan características muy diferenciadas (morfología, dependencia de la velocidad de crecimiento con la temperatura y signo y magnitud de la birrefringencia). En un rango de temperaturas decreciente el signo de la birrefringencia cambia progresivamente en el orden positivo-negativo-positivo.



Agradecimientos

Agradezco al Dr. Jordi Puiggalí y a la Dr. Lourdes Franco el haberme dado la oportunidad de realizar este Proyecto Final de Carrera en el Departamento de Ingeniería Química y por su inestimable ayuda, apoyo y paciencia a lo largo del mismo y por intentar ver las cosas desde un lado positivo.

A mi amigo Lorenzo con el que he pasado muchas tardes codo con codo para realizar el Proyecto a la vez que él hacía el suyo.

A mi padre que ha aguantado todas mis preocupaciones y, también, mis relatos.



Bibliografia

Referencias bibliográficas

- [1] NAVARRO, E. *Síntesis y estudio estructural de oligómeros modelo de poliamidas con unidades mono o trimetilénicas. Extrapolación al estudio de los respectivos polímeros*, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química , ETSEIB, UPC, Barcelona 1996 p. 3-21
- [2] BUNN, C.W., GARNER, E.V. *The Crystal Structure of Two Polyamides. Proc. Roy. Soc.London.* Vol.189A, 1947, p. 39-68
- [3] KINOSHITA, Y. An investigation of the structures of polyamide series. *Makromol. Chem..* Vol. 33, 1959, p.1-20
- [4] CLARK, E.S., WILSON, F.C., *Nylon Plastics*, NY: John Wiley and sons, 1989, p. 271-305
- [5] HIRAMATSU, N., HARAGUCHI, K., HIRAKAWA, S. *Study of transformations among α , γ and γ' forms by X-Ray and DSC Jpn. J. Appl. Phys..* Vol. 22, 1983, p. 335-339
- [6] ILLERS, H.K., HABERKORN, H., SIMAK, P. *Investigation of the γ structure of undrawn and drawn 6-polyamide. Makromol. Chem..* Vol. 158, 1972, p. 285-297
- [7] BANDRUP, J., IMMERGONT, E. *Polymer Handbook*, NY: Wiley Interscience, 3rd Edition. 1989
- [8] BRILL, R. *Behavior of polyamides on heating J. Prakt. Chem.* Vol. 161, 1942, p. 49-64
- [9] RAMESH, C., KELLER, A., ELTINK, S.J.E.A. *Studies on the crystallization and melting of nylon 66: 1. The dependence of the Brill transition on the crystallization temperature. Polymer.* Vol. 35, 1994, p. 2483-2487.
- [10] RADUSCH, H.J., STOLP, M., ANDROSCH, R. *Polymer.* Vol. 35, 1994, p. 3568-3571.
- [11] NAVARRO, E., FRANCO, L., SUBIRANA, J.A., PUIGGALÍ, J. *Nylon 65 Has a Unique Structure with Two Directions of Hydrogen Bonds. Macromolecules.* Vol. 28, 1995, pag.8742-8750.
- [12] NAVARRO, E., SUBIRANA, J.A., PUIGGALÍ. *The structure of nylon 12,5 is characterized by two hydrogen bonds directions as are other polyamides derived from glutaric acid. Polymer.* Vol. 38, 1997, p.3429-3432.



- [13] FRANCO, L., SUBIRANA, J.A., PUIGGALÍ, J. *Structure and morphology of odd polyoxamides [Nylon 9,2]. A new example of hydrogen-bonding interactions in two different directions. Macromolecules.* Vol. 31, 1998, p. 3912-3924.
- [14] PUIGGALÍ, J., FRANCO, L., ALEMAN, C., SUBIRANA, J.A. *Crystal structures of Nylon 5,6. A model with two hydrogen bond directions for Nylon derived from odd diamines. Macromolecules.* Vol. 31, 1998, p. 8540-8548.
- [15] FLORY, P.J. *Statistical mechanics of chain molecules.* NY: Wiley-Interscience. 1969
- [16] FLORY, P.J. *On the morphology of the crystalline state in polymers. J. Am. Chem. Soc.* Vol. 84, 1962, p. 2857-2867.
- [17] KELLER, A. *Single crystals in polymers: evidence of a folded-chain configuration. Phys. Mag.* Vol. 2, 1957, p. 1171-1175
- [18] KHOURY, F., PASSAGLIA, E. *Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 3, Crystalline and Noncrystalline Solids,* N.Y: Hannay ed. Plenum, 1976
- [19] PALYS, L.H., PHILLIPS, P.J. *Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* Vol. 18, 1980, p. 829-842
- [20] LAURITZEN, J.I., HOFFMAN, J.D. *Extension of theory of growth of chain-folded polymer crystals to large undercoolings. J. Appl. Phys.* Vol. 44, 1973, p. 4340-4349
- [21] AVRAMI, M. *Kinetics of phase change I, General Theory. J. Chem. Phys.* Vol. 7, 1939, p. 1103-1112
- [22] HOFFMAN, J.D., DAVIS, G.T., LAURITZEN JR, K.I. *Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 3, Crystalline and Noncrystalline Solids.* NY: N.B. Hannay, ed., Plenum. 1976, chapt. 7.
- [23] HOFFMAN, J.D., WEEKS, J.J. *J. Appl. Phys.* Vol. 37, 1962, p. 1723-1746.
- [24] ALBRECHT, T., STROBL, G.R. *Temperatura-Dependent Crystalline-Amorphous Structures in Linear Polyethylene: Surface Melting and the Thickness of the Amorphous Layers. Macromolecules.* Vol. 28, 1995, p. 5827-5833
- [25] DI LORENZO, M.L. *Determination of spherulite growth rate of poly(L-lactic acid) using combined isothermal and non-isothermal procedures. Polymer.* Vol. 42, 2001, p. 9441-9446
- [26] MAGILL, J.H. *Formation of Spherulites in Polyamides. IV. Even-Odd Polyamides and Poly(ω -Aminocarboxylic Acids). J. Polym. Sci. Part A-2 Vol. 7, 1969, p. 123-142*



Bibliografía complementaria

M.I. KOHAN. *Nylon plastics handbook*. New York: Hanser publishers, 1995.

STROBL, G. *The Physics of Polymers*. N.Y.: Springer. 1996

HERRANZ, C., IRIBARREN, I., BERMÚDEZ, M. *Guiones Metodológicos*. Barcelona: ETSEIB (CPDA), 2001.

